

Победитель грантового конкурса имени З. А. Субботиной, народного учителя СССР

Кировское областное государственное общеобразовательное автономное учреждение
«Кировский физико-математический лицей»



Н. А. Воробьёва, М. В. Исупов, А. А. Кострова, О. В. Навалихина

**ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО (ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО) АНАЛИЗА**

Элективный курс для обучающихся 10–11-х классов
естественно-научного и технологического профилей

Киров

2024

УДК 543.48

ББК 24.433.126

Допущено к изданию научно-методическим советом Кировского областного государственного общеобразовательного автономного учреждения «Кировский физико-математический лицей» в качестве учебно-методического пособия к теоретическим занятиям и лабораторным работам по спецкурсам «Физическая химия», «Методы качественного и количественного химического анализа» для обучающихся 10–11-х классов естественно-научного и технологического профилей

Рецензент:

Фокина Анна Ивановна, кандидат биологических наук,
доцент кафедры фундаментальной химии и методики обучения химии
Вятского государственного университета

Воробьёва, Н. А.

В75 Фотометрический метод физико-химического (инструментального) анализа (Элективный курс для обучающихся 10–11-х классов естественно-научного и технологического профилей): учеб.-метод. пособие / Н. А. Воробьёва, М. В. Исупов, А. А. Кострова, О. В. Навалихина. – Киров: КОГОАУ КФМЛ, 2024. – 74 с.

Издание содержит программу элективного курса «Фотометрический метод физико-химического (инструментального) анализа для обучающихся 10–11-х классов естественно-научного и технологического профилей, а также теоретический материал и разработки практических работ, необходимые для проведения занятий курса.

© Воробьёва Н. А., Исупов М. В., Кострова А. А.,
Навалихина О. В., 2024
© КОГОАУ КФМЛ, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРОГРАММА ЭЛЕКТИВНОГО КУРСА «ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО (ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО) АНАЛИЗА»..... 4

Глава 1. Материалы для теоретических занятий курса 8

1. Назначение и классификация методов инструментального анализа..... 8
2. Точность результатов в инструментальном анализе 12
3. Обработка экспериментальных данных методом математической статистики 19
4. Поглощение света в веществе 26
- 4.1. Закон Бугера – Ламберта 26
- 4.2. Поглощение света в газах, жидкостях и твердых телах..... 29
5. Фотометрический метод физико-химического (инструментального) анализа 32
- 5.1. Методы фотометрии 32
- 5.1.1. Визуальная колориметрия 33
- 5.1.2. Фотоэлектроколориметрия..... 33
- 5.1.3. Спектрофотометрия 39
5. 2. Применение фотометрии 44

Глава 2. Материалы для проведения практических занятий курса 45

1. Правила техники безопасности в лабораториях инструментального анализа. 45
2. Практические работы по фотометрическому методу физико-химического (инструментального) метода анализа..... 48
- 2.1. Визуальная колориметрия роданидного комплекса железа(III) 48
- 2.2. 50 оттенков василькового, или определение концентрации меди(II) в растворе тремя способами..... 54
- 2.3. Количественное определение содержания фурацилина в растворе 62
- 2.4. Определение концентрации дихромат- и перманганат-ионов при их совместном присутствии 70

Список литературы: 73

ПРОГРАММА ЭЛЕКТИВНОГО КУРСА
«ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО (ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО) АНАЛИЗА»
для обучающихся 10–11-х классов естественно-научного и технологического профилей

Элективный курс «Фотометрический метод физико-химического (инструментального) анализа» для учащихся 10–11-х классов естественно-научного и технологического профилей рассчитан на 15 часов и нацелен на углубление и обобщение знаний о физико-химических (инструментальных) методах анализа и их математической обработке, а также на профессиональное самоопределение старшеклассников. Около 50% учебного времени отводится на выполнение метапредметных практических работ курса, направленных на понимание закономерностей физической химии и отработку задач высокого уровня сложности. Идеи данных практических работ могут быть положены в основу проектов исследовательского характера.

Цель элективного курса: расширение и углубление знаний учащихся о физико-химических методах анализа, их математической обработке и применении на практике.

Задачи курса:

- обеспечить повышенный уровень освоения учащимися профильных (и непрофильных) учебных предметов на примере раздела «Физическая химия»;
- сформировать умения и способы деятельности для решения практических задач;
- создать предпосылки для профориентационной работы, осознанного выбора профессии;
- сформировать навыки исследовательской деятельности, способствовать развитию инженерного образования.

Планируемые результаты освоения курса

Личностные результаты: сформированность образа мира, ценностно-смысловых ориентаций, профессионального самоопределения и нравственного основания личностного морального выбора.

Метапредметные результаты:

- участие в коллективном обсуждении проблем, владение монологической и диалогической формами выражения своего мнения;
- сравнение разных точек зрения, прежде чем принимать решение и делать выбор;
- осуществление основных логических операций (анализ, синтез, сравнение, классификация, аналогия, абстрагирование), установление причинно-следственных связей;
- использование приобретённых ключевых компетентностей при выполнении исследовательских и проектных работ;
- развитие познавательных интересов и интеллектуальных способностей в процессе овладения элементами содержания курса, умение самостоятельно приобретать знания в соответствии с возникающими жизненными потребностями, работая с дополнительной литературой и средствами Интернет.

Предметные результаты:

- раскрытие на примерах роли физической химии в формировании современной научной картины мира и в практической деятельности человека
- проведение расчётов концентрации растворенного вещества на основе закона светопоглощения Бугера – Ламберта – Бера;
- прогнозирование возможности использования метода фотометрии в различных областях науки и технологии;
- соблюдение правил безопасного обращения с химическими веществами, средствами бытовой химии;
- проведение физико-химические экспериментов с соблюдением правил безопасной работы с веществами и лабораторным оборудованием;

– интерпретирование данных, полученных в результате проведения физико-химического эксперимента.

Химический анализ основан на фундаментальных законах общей химии. Чтобы овладеть аналитическими методами, необходимо знать свойства водных растворов, основные положения теории электролитической диссоциации, условия взаимодействия ионов в растворах, реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.

При разработке программы элективного курса акцент делается на те вопросы, умения, которые в базовом курсе химии основной и средней школы рассматриваются недостаточно полно или не рассматриваются совсем, но входят в программы вступительных экзаменов в вузы. Для их решения конкретные знания химии сами по себе не помогают; от абитуриента требуется «математическое видение» проблемы и перевод химических величин в достаточно простые алгебраические выражения. В процессе изучения курса ученики осваивают новые для себя теоретические понятия, учатся пользоваться соответствующими справочными данными. Для учащихся, предполагающих связать свою будущую профессиональную деятельность с биологией, медициной, строительством, сельским хозяйством, этот курс очень важен. Выполнение практических работ курса способствует конкретному и прочному усвоению учащимися основных разделов общей и неорганической химии. Учащиеся осваивают правила внутреннего распорядка в химической лаборатории, приемы работы, совершенствуют навыки обращения с реактивами, химической посудой, приборами.

Данный курс является безоценочным.

Поурочное планирование

№ п/п	Тема	Количество часов	
		теория	практика
1	Назначение и классификация методов инструментального анализа	1	–
2	Точность результатов в инструментальном анализе. Обработка экспериментальных данных методом математической статистики.	1	–
3	Поглощение света в веществе	1	–
4	Методы фотометрии	1	–
5	Определение концентрации иона Fe^{3+} методом визуальной колориметрии роданидного комплекса	–	2
6			
7	Определение концентрации иона Cu^{2+} методом визуальной колориметрии и спектрофотометрии аммиачного комплекса*	–	3
8			
9			
10	Определение концентрации фурацилина в растворе методом спектрофотометрии	–	2
11			
12	Определение концентрации хлорофилла методом спектрофотометрии**	–	2
13			
14	Экскурсия в научную и/или производственную лабораторию	–	2
15			
	Всего	4	11

* – при наличии соответствующего оборудования и реактивов желательно провести количественное определение концентрации анализируемого раствора и методом химического объемного (титриметрического) анализа;

** – проводится в учебной лаборатории организации – партнера Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет».

Глава 1. Материалы для теоретических занятий курса

1. Назначение и классификация методов инструментального анализа

Инструментальные методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества (оптических, электрохимических, сорбционных, радиоактивных и др.) от его природы, причем аналитический сигнал, т. е. изменение свойств пробы, которое мы можем зафиксировать тем или иным способом, представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента.

В качестве инструментов измерения аналитического сигнала применяют различного типа приборы, предназначенные для проведения основных процедур анализа и регистрации его результатов.

В инструментальных методах используют физические и физико-химические свойства веществ, которые фиксируются регистрирующей аппаратурой. Чувствительность анализа может быть при этом существенно повышена по сравнению с «классическими» методами химического анализа. Многие физико-химические свойства специфичны, что увеличивает селективность анализа. Инструментальные методы используют как для обнаружения веществ (качественный анализ), так и для количественного определения (в количественном анализе). Количественный анализ веществ проводят двумя способами:

- определение количества вещества по его физическим свойствам;
- определение точки эквивалентности в титриметрических методах анализа по изменению физических свойств раствора.

Инструментальные методы анализа могут включать:

- химические превращения определяемого соединения;
- растворение образца;
- концентрирование анализируемого компонента;
- маскирование мешающих веществ и др.

В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в инструментальном анализе в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

Классификация инструментальных методов

Инструментальные методы классифицируют в соответствии с используемыми для измерений свойствами веществ:

- оптические – основаны на измерении оптических свойств веществ и их растворов;
- электрометрические – измеряют электрические параметры растворов веществ;
- резонансные – используют явления резонансного поглощения веществом электрического или магнитного поля;
- радиометрические – измеряют количество веществ по их радиоактивности, или с помощью радиоактивных индикаторов;
- термические – измеряют тепловые эффекты, сопровождающие нагрев, высушивание, титрование и т. д. веществ;
- хроматографические – применяется хроматографический метод разделения в комбинации с детекторами разделенных веществ;
- масс-спектральные – основаны на измерении массы ионизированных осколков молекул веществ;
- ультразвуковые – измеряют скорость ультразвука в растворах веществ. Скорость ультразвука пропорциональна концентрации раствора и пр.

Различные инструментальные методы анализа могут очень сильно отличаться по чувствительности. Чувствительность каждого метода определяется двумя факторами:

- интенсивностью измеряемого физического свойства;
- чувствительностью детекторов сигнала в приборе для инструментального анализа.

Мало интенсивными свойствами является, например, такие оптические свойства как преломление светового луча (рефрактометрия) и вращение плоскости поляризации света (поляриметрия). Мало интенсивные свойства имеют низкую чувствительность и применяются при анализе сравнительно концентрированных растворов веществ.

Высокую интенсивность могут иметь, например, такие свойства:

- поглощение света растворами веществ,
- линии в эмиссионном спектре элементов,
- флюоресценция,
- радиоактивность и ряд других свойств.

Инструментальные методы анализа могут иметь чувствительность от $1 \cdot 10^{-6}$ г (фотометрические методы) до $1 \cdot 10^{-15}$ г (радиометрические методы).

Высокая чувствительность многих методов объясняется свойствами применяемых детекторов сигнала в приборах. Например, электрохимические методы (полярография, кулонометрия) имеют высокую чувствительность благодаря применению высокочувствительных регистраторов тока и потенциала.

Важным преимуществом многих инструментальных методов является их высокая избирательность – селективность. Ряд инструментальных методов, например, рефрактометрия, интерферометрия, не селективны и используются, когда анализируются либо индивидуальные вещества, либо несложные смеси (из 2–3 веществ).

Высокую селективность имеют методы, основанные на характерных свойствах молекул, функциональных группировок, атомов, например:

- радиоактивность;
- способность к электрохимическому восстановлению или окислению;
- эмиссионные и абсорбционные спектры, по линиям эмиссионного спектра обнаруживают и определяют практически все элементы при их совместном присутствии.

Эти методы широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, научных исследованиях.

Правильность инструментальных методов анализа зависит от того, насколько свойство адекватно отражает состав и связано с ним строго определёнными закономерностями. Закономерности, связывающие свойство и состав, устанавливают экспериментально. Поэтому при проведении инструментального анализа предварительно проводят калибровку аналитических приборов, определяют зависимость физического свойства от количественного содержания определяемого вещества. Эти задачи решаются с помощью стандартных образцов.

Стандартными образцами называют вещества или материалы, имеющие известный постоянный состав и свойства.

На воспроизводимость инструментальных методов помимо общих причин (точность отмеривания, точность взвешивания и др.) влияет стабильность работы аналитического прибора. Она зависит от постоянства напряжения электропитания приборов и стабильности работы детекторов. Постоянство напряжения электропитания обеспечивают стабилизаторы напряжения. Для получения точных результатов на приборе производят обычно не менее 3–5 измерений образца. Точность инструментальных методов сильно колеблется в зависимости от метода.

Почти во всех физико-химических методах анализа применяют два основных приема: методы прямых измерений и такого косвенного метода, как титрование.

В прямых методах используют зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Зависимость сигнала от природы вещества – основа качественного анализа.

В количественном анализе используют зависимость интенсивности сигнала от концентрации вещества. Чаще всего она имеет вид:

$$I = a + bc \quad \text{уравнение связи,}$$

где I – интенсивность сигнала (например, оптическая плотность в спектрофотометрии); c – концентрация; a и b – постоянные, причем во многих случаях $a = 0$ (например, спектрофотометрия).

В ряде методов инструментального анализа уравнение связи установлено теоретически, например, закон Бугера – Ламберта – Бера (фотометрический анализ). Численные значения констант в уравнении связи определяют экспериментально с помощью стандартных образцов, стандартных растворов и т. д.

Наибольшее распространение в практике получили следующие методы определения констант уравнения связи или, что тоже самое, методы количественного анализа с помощью физико-химических измерений: метод градуировочного графика и метод титрования.

Метод градуировочного графика. Измеряют интенсивность аналитического сигнала у нескольких стандартных образцов или стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах:

$$I = f(c) \text{ или } I = f(\lg c),$$

где c – концентрация компонента в стандартном растворе или стандартном образце.

В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находят концентрацию.

Метод титрования. Измеряют интенсивность аналитического сигнала I в зависимости от объема V добавленного титранта. По кривой титрования $I = f(V)$ находят точку эквивалентности и рассчитывают результат по обычным формулам титриметрического анализа.

Физико-химические методы анализа часто используют при определении низких содержаний веществ (порядка 10^{-3} % и менее), где классические химические методы анализа обычно неприменимы. В области средних и высоких концентраций химические и физико-химические методы анализа успешно конкурируют между собой, взаимно дополняя друг друга.

Методы инструментального анализа развиваются в направлении поиска новых химико-аналитических свойств вещества, увеличения точности анализа, конструирования новых прецизионных аналитических приборов, совершенствования существующих методик и автоматизации анализа.

2. Точность результатов в инструментальном анализе

Все аналитические определения проводятся с определенной точностью. Даже при тщательном выполнении аналитического определения в силу разных причин возможны расхождения результатов анализа. Чтобы уменьшить влияние этих расхождений, используют разные приемы, например, проведение нескольких параллельных определений или применение методов математической статистики для оценки влияния погрешностей эксперимента на результат анализа и др.

Искомый результат не может быть более точным, чем точность применяемого метода инструментального анализа, который, в свою очередь, основан на

использовании измерительных приборов, характеризующихся определенным классом точности, квалификации реагентов и воды определенной чистоты. На точность результатов измерений влияют многие различные факторы, в том числе:

- квалификация оператора;
- используемое оборудование;
- калибровка оборудования;
- параметры окружающей среды (температура, влажность, загрязнение воздуха и т. д.);
- чистота реактивов;
- время между измерениями.

Различия между результатами измерений, выполняемых разными операторами и/или с использованием различного оборудования, как правило, будут больше, чем между результатами измерений, выполняемых в течение короткого интервала времени одним оператором с использованием одного и того же оборудования.

Точные концентрации в аналитических определениях (нормальные C_N , молярные C_M , моляльные C_m , выраженные через титр T или содержащие поправку K) должны содержать 4 значащие цифры.

Недопустимо писать 0,13 н. вместо 0,1327 н. или 0,0013 г/мл вместо 0,001325 г/мл. В то же время бессмысленно выражать поправочный коэффициент K в виде числа 0,456719123, вместо того, чтобы написать 0,4567: точность результата анализа от этого не повысится, лишь увеличится число недостоверных цифр.

Молярная концентрация эквивалентов (нормальность) C_N показывает, сколько моль-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Единица измерения [моль-экв. /дм³].

Молярная концентрация (молярность) C_M показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Единица измерения [моль/дм³].

Моляльная концентрация (моляльность) C_m показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1000 г растворителя. Единица измерения [моль/кг].

Титр T показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл раствора. Единица измерения [г/см³ или мг/см³].

Поправка (поправочный коэффициент) K показывает, во сколько раз отличается концентрация раствора от какого-либо опорного значения, величина безразмерная.

Ошибки эксперимента

Даже самый опытный лаборант не застрахован от ошибок при проведении анализа. Различают три основных вида ошибок эксперимента:

- 1) грубые ошибки – их также называют промахами эксперимента;
- 2) систематические;
- 3) случайные.

Грубые ошибки (промахи) эксперимента возникают в следующих случаях:

- нарушение правил выполнения аналитических операций:
 - а) неверное взятие навески;
 - б) неверный отбор аликвотного (или другого) объема;
 - в) потеря вещества (анализируемого или рабочего) при пересыпании или переливании при перенесении из одного сосуда в другой;
 - г) неверное фильтрование или озоление и т. п.
- неверное снятие показаний приборов;
- неверный отсчет по бюретке;
- внезапное изменение условий измерения;
- арифметические ошибки в вычислениях и т. п.

Наличие грубых ошибок проявляется в том, что среди сравнительно близких результатов наблюдается одна или несколько величин, заметно выделяющихся по значению из общего ряда. Такое измерение выявляют (например, методом Q-критерия) и отбрасывают. Однако, в большинстве случаев нельзя сразу признать тот или иной результат неверным только потому, что он «выскакивает» из общего ряда. В таких случаях нужно провести дополнительные исследования.

Систематические ошибки – это ошибки, повторяющиеся при параллельных определениях и вызываемые факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений, среди них:

- инструментальная ошибка – вызвана ограниченной точностью измерительного прибора (класс точности прибора указывается в его заводском паспорте);

- неверный расчет массы навески для анализа;

- использование недостаточно чистых реагентов (для инструментального анализа необходимо использовать реактивы с квалификацией чистоты не ниже чем «чистый для анализа»);

- приготовление рабочих растворов на недостаточно очищенной воде;

- работа с некалиброванной мерной посудой (колбами, пипетками, бюретками и т. п.);

- использование рабочих растворов с неверно установленными концентрациями;

- пренебрежение температурными поправками для измерительных приборов, посуды, физических показателей;

- работа с очень маленькими навесками, приводящими к большим ошибкам при взвешивании;

- использование в течение одной работы разных весов или другого оборудования, каждое из которых имеет свою погрешность (взвешивания) и др.

В результате систематических ошибок больших отклонений данных не наблюдается, при выполнении параллельных определений происходит воспроизводимость результатов, которая ложно может быть принята за доказательство их правильности. Источник систематической ошибки может быть обнаружен и устранен при внимательном отношении к работе (введение поправки на точность прибора, калибровка мерной посуды, своевременная поверка приборов, весов, использование реактивов соответствующей квалификации, учет массы золы фильтра, использование одного и того же оборудования при проведении определенного анализа и т. п.).

Случайные ошибки эксперимента обусловлены факторами, не поддающимися учету – колебаниями температуры, порывами сквозняка (например, во время взвешивания), вибрацией измерительных устройств, вызванной, например, работающей вытяжкой или даже движением тяжелого транспорта за окном лаборатории, а также индивидуальными особенностями и опытом работы лаборанта (нечеткое фиксирование точки эквивалентности при титровании, погрешности при взвешивании, осаждении, фильтровании и т. п.). Случайные ошибки эксперимента возникают под воздействием большого числа факторов, влияние которых незначительно, но их нельзя выделить и учесть в отдельности. От случайных ошибок избавиться невозможно, можно лишь приближенно оценить их влияние на погрешность эксперимента. Для этого проводят обработку экспериментальных данных **методом математической статистики**, и конечный результат анализа в данном случае показывается как интервал, в который с определенной степенью вероятности (например, с вероятностью в 95 %) входит полученная в результате анализа величина.

Условия получения надежных результатов инструментального анализа

Выполнение следующих несложных правил позволит получить наиболее надежный результат инструментального анализа, снизив до минимума влияние на него ошибок и погрешностей эксперимента.

1. Использование персонала, имеющего соответствующий уровень образования, полномочий и ресурсов.
2. Проведение эксперимента на высоком техническом уровне: хорошее освещение (лучше – дневное), использование поверенного оборудования, калиброванной посуды, соответствующей чистоты реагентов, воды и т. п.
3. Использование соответствующей стандарту методики анализа и избегание малейших отступлений от нее.
4. Правильный выбор индикатора, емкости посуды и ее класса точности.
5. Неизменность внешних и внутренних условий (выполнение определений при соблюдении условий повторяемости), т. е. в пределах короткого интервала времени, одним и тем же оператором, на одном и том же оборудовании, без

какой бы то ни было промежуточной перекалибровки аппаратуры (если методикой анализа не предусмотрено обратного).

6. Определение временного интервала проведения измерений, то есть времени между датой получения проб и датой завершения всех измерений.

7. Верная обработка (в том числе статистическая) экспериментальных данных.

Метод исключения грубых ошибок (промахов) эксперимента – Q-тест

Q-тест призван выявлять грубые ошибки (промахи) аналитических определений и всегда проводится перед статистической обработкой результатов эксперимента.

Суть метода заключается в расчете величины Q – так называемого критерия промаха и сравнении его с табличной величиной (табл. 1). Если рассчитанный по полученным экспериментальным данным Q критерий промаха окажется больше табличной величины – это промах, его нужно исключить и не акцептировать при последующих расчетах результата анализа.

Таблица 1

Табличные значения Q-критерия (доверительная вероятность 0,9)

Число аналитических измерений n	$Q_{\text{табл.}}$
3	0,94
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41

Критерий промаха Q рассчитывается по формуле:

$$Q = \frac{|X_1 - X_2|}{|X_{\min} - X_{\max}|}$$

где X_1 – сомнительный результат, X_2 – результат, который ближе всего к X_1 ; $|X_{\min} - X_{\max}|$ – размах варьирования, разность между минимальной и максимальной значениями определяемой величины.

Пример 1. При спектрофотометрическом анализе раствора органического красителя получены значения оптической плотности, равные 0,376; 0,398; 0,371; 0,366; 0,372 и 0,379. Содержит ли эта серия грубые ошибки (промахи)? Чему равно среднее значение оптической плотности?

Решение.

Располагаем полученные результаты в порядке возрастания:

0,366 0,371 0,372 0,376 0,379 0,398

Таким образом, промахами могут оказаться значения 0,366 (минимальное из этого ряда) и 0,398 (максимальное из этого ряда). Их и необходимо проверить.

Рассчитываем Q^{min} и Q^{max} :

$$Q^{min} = \frac{|0,366 - 0,371|}{|0,366 - 0,398|} = \frac{0,005}{0,032} = 0,16 \qquad Q^{max} = \frac{|0,379 - 0,398|}{|0,366 - 0,398|} = \frac{0,019}{0,032} = 0,59$$

Табличное значение Q -критерия для шести аналитических определений (доверительная вероятность 0,9) равно 0,56. Сравнивая рассчитанные критерии промахов для минимального ($0,16 < 0,56$) и максимального ($0,59 > 0,56$) значений делаем выводы, что значение 0,398 – промах, его нужно исключить.

После исключения грубой ошибки определения оптической плотности со значением 0,398 необходимо проверить, не является ли промахом ближайшее к нему значение – 0,379. Для этого рассчитаем для данного значения величину критерия промаха:

$$Q^{min} = \frac{|0,376 - 0,379|}{|0,366 - 0,379|} = \frac{0,003}{0,013} = 0,23$$

Сравним рассчитанное значение с величиной табличного Q -критерия для пяти, теперь уже, аналитических определений: $0,23 < 0,64$. Следовательно, значение оптической плотности 0,379 промахом не является.

Рассчитываем среднее значение оптической плотности $D^{сред.}$:

$$D^{сред.} = \frac{0,366 + 0,371 + 0,372 + 0,376 + 0,379}{5} = 0,373$$

Ответ: в серии значений оптической плотности промахом оказалось значение 0,398. Средняя оптическая плотность органического красителя 0,373.

3. Обработка экспериментальных данных методом математической статистики

Даже точные наблюдения могут привести к неточным выводам, если опытные данные обработаны неверно. Поэтому обработка результатов анализа – не менее ответственная операция, чем выполнение собственно эксперимента. Аналитические операции инструментального анализа и его измерения неизбежно сопровождаются ошибками, поэтому необходимо не только учитывать и оценивать погрешности при вычислениях, но и статистически обрабатывать полученную в результате эксперимента (анализа) информацию, анализировать ее. Метод математической статистики позволяет оценить влияние случайных ошибок на результат инструментального анализа.

Метод математической статистики использует следующие понятия термины и определения:

Измеренное значение – наблюдаемое значение массы, объема, показания измерительного прибора или другой величины, определяемой химиком-аналитиком при анализе вещества;

Результат – конечное значение измеряемой величины, полученное в результате измерения и проведения всех операций и расчетов;

x – варианта – числовое значение, используемое для статистической обработки экспериментальных данных. Им может быть как измеренное значение, так и результат.

Обозначается символом «x» с индексом порядкового номера измерения: $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$;

$x_1, x_2, x_3 \dots x_n$ – **ряд вариант** – выборочная совокупность – некоторое число вариант ($x_1, x_2, x_3 \dots x_n$), эквивалентных друг другу со статистической точки зрения; например, результаты повторных анализов одного и того же вещества одним и тем же методом;

$x_{\text{сред.}}$ – **среднее значение** – наиболее близкое к истинному значению определяемой величины, рассчитывается как среднее арифметическое из всего ряда измерений:

$$x_{\text{сред.}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n};$$

Разброс (размах) – колебание вариант, различающиеся по величине результаты, полученные при обработке нескольких измеренных значений в результате параллельных анализов одного и того же образца;

n – выборочная совокупность – общее число вариант в ряду (соответствует числу выполненных химико-аналитических определений);

Σx – сумма ряда;

$x_{ист.}$ – истинное значение – идеальный конечный результат анализа.

Нахождение точной величины « $x_{ист.}$ » невозможно, так как из двух необходимых для этого величин (систематическая ошибка σ и среднее значение измеряемой величины $x_{сред.}$) известна только одна:
$$\sigma = |x_{сред.} - x_{ист.}|$$

Поэтому истинное значение « $x_{ист.}$ » всегда является недостижимым пределом, к которому можно приблизиться, но не достигнуть, ввиду того, что всякое измерение неизбежно связано с погрешностями.

Учитывая это, находят не истинное значение измеряемой величины, а только пределы (доверительный интервал, или неопределенность результата измерения), в которых оно с данной степенью вероятности заключено. Нахождение этих пределов – предмет статистической обработки результатов анализа. Расчет границ доверительного интервала случайной величины возможен лишь в предположении, что эта величина подчиняется закону распределения, характеризующему частоту появления значения случайной величины при ее многократном воспроизведении. Закон распределения результатов химического анализа можно удовлетворительно аппроксимировать так называемой функцией нормального (или гауссова) распределения (рис. 1.):

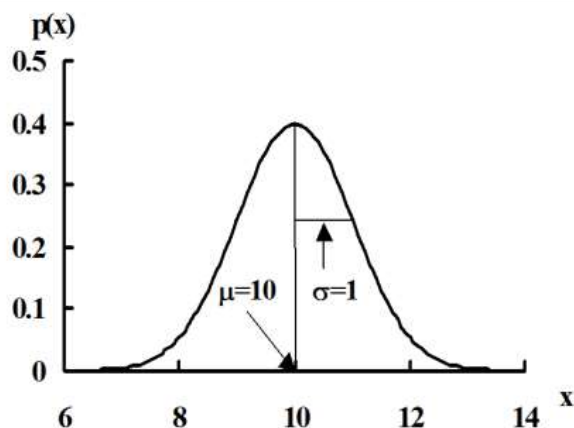


Рис. 1. Закон распределения результатов химического анализа – Гауссово распределение



Рис. 2. Карл Фридрих Гаусс (1777–1855) – немецкий математик, астроном и геодезист. Среди трудов Гаусса теория чисел, геометрия поверхностей, теории электричества и магнетизма.

$$P(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}},$$

где μ – положение максимума – значение результата – $x_{\text{сред.}}$; σ – ширина «колокола», то есть воспроизводимость результатов – пропорциональна стандартному отклонению S (с коэффициентом пропорциональности Стьюдента) – ошибка среднего ε_P ;

Неопределенность (доверительный интервал) – $x_{\text{сред.}} \pm \varepsilon_P$ – в этом интервале с соответствующей вероятностью (например, 0,95) находится истинное значение « $x_{\text{ист.}}$ » (при отсутствии систематических погрешностей);

P – заданная доверительная вероятность (от англ. «probability») – вероятность, с которой аналитик гарантирует результат анализа. Обычно принимается равной 0,95 (за исключением специально оговоренных случаев), так как при слишком малых значениях P выводы становятся недостаточно надежными, а слишком большие (близкие к 1) значения брать тоже нецелесообразно, так как в этом случае доверительные интервалы оказываются слишком широкими, малоинформативными;

ε_P – ошибка среднего значения – ширина неопределенности среднего значения результата, пропорциональна величине его стандартного отклонения:

$$\varepsilon_P = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{P,f}.$$

Численные значения коэффициентов пропорциональности $t_{P,f}$ (табл. 2) были впервые рассчитаны английским математиком и статистиком Вильямом Госсетом (William Sealey Gosset; рис. 3), подписывавшим свои труды псевдонимом Стьюдент, и потому называются коэффициентами Стьюдента. Они зависят от двух параметров: доверительной вероятности P и числа степеней свободы f , соответствующего стандартному отклонению S ;



Рис. 3. Вильям Госсет (1876–1937). Английский статистик

Таблица 2

Коэффициенты Стьюдента для различных чисел степеней свободы f и значений доверительной вероятности P

f	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$	$P = 0,999$
1	6,31	12,71	63,66	636
2	2,92	4,30	9,93	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,50	5,41
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
16	1,75	2,12	2,92	4,02
17	1,74	2,11	2,90	3,97
18	1,73	2,10	2,88	3,92
19	1,73	2,09	2,86	3,88
20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,71	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
∞	1,65	1,96	2,58	3,29

f – число степеней свободы – это число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними (от англ. «freedom»), так как среди n слагаемых только $(n - 1)$ независимых (поскольку по $n - 1$ значениям x_i и среднему всегда возможно вычислить недостающее n -е слагаемое): $f = n - 1$.

d – отклонение – разность между вариантой и средним ряда: $d = x - x_{\text{сред.}}$;

Мера разброса данных относительно среднего. Характеризуется тремя параметрами:

дисперсией V : $V = S^2 = \frac{\sum d^2}{n-1}$;

абсолютным стандартным отклонением (среднеквадратичной ошибкой): $S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$;

относительным стандартным отклонением: $S_r = \frac{S}{x_{\text{сред.}}}$.

Дисперсия, абсолютное и относительное стандартные отклонения характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа. В химическом анализе для характеристики воспроизводимости обычно используют не дисперсию, а абсолютное или – чаще всего – относительное стандартное отклонение. Это объясняется соображениями практического удобства: размерности « S » и « x » совпадают, поэтому абсолютное стандартное отклонение можно непосредственно сопоставлять с результатом анализа. Величина же « S_r » – безразмерная и потому наиболее наглядная. С помощью относительных стандартных отклонений можно сравнивать между собой воспроизводимости не только конкретных данных, но и различных методик и даже методов в целом.

Воспроизводимость (reproducibility (англ.)) – параметр, характеризующий точность метода измерения. Отражает отклонение отдельных измерений от их среднего арифметического значения, зависит только от случайных факторов и не связана с истинным значением измеряемой величины. Воспроизводимость определяется случайной ошибкой, выражается через абсолютное (среднеквадратичное) и относительное стандартные отклонения и дисперсию результатов измерений.

Правильность (trueness (англ.)) – параметр, наряду с воспроизводимостью характеризующий точность метода измерения. Может отметить, что точность складывается из правильности и воспроизводимости.

Порядок статистической обработки экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных методом математической статистики всегда проводится после выявления и удаления грубых ошибок определений (промахов), призвана оценить влияние случайных ошибок на результат эксперимента, и позволяет рассчитывать интервал, в который с определенной степенью вероятности входит искомый результат.

Порядок проведения статистической обработки экспериментальных данных следующий:

1. Выполнение необходимого числа параллельных определений n , выявление и удаление промахов;

2. Расчет среднего значения: $x_{\text{сред.}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$;

3. Нахождение отклонения d , квадрата отклонения d^2 и суммы квадрата отклонения $\sum d^2$: $d = x - x_{\text{сред.}}$;

4. Вычисление стандартного отклонения S : $S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$;

5. Определение относительного стандартного отклонения S_r : $S_r = \frac{S}{x_{\text{сред.}}}$;

6. Расчет дисперсии V : $V = S^2$;

7. Расчет ошибки среднего значения ε_P : $\varepsilon_P = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{P,f}$;

Выявление неопределенности (доверительного интервала) среднего значения: $x_{\text{сред.}} \pm \varepsilon_P$.

Все результаты статистической обработки сводятся в заключительную таблицу 3.

Таблица 3

Статистическая обработка экспериментальных данных

n	$x_{\text{сред.}}$	S	S_r	V	$x_{\text{сред.}} \pm \varepsilon_P$

Пример 2. Имеется несколько результатов, полученных аналитиком при выполнении нескольких параллельных гравиметрических анализов доломита для определения процентного содержания в нем CaO, (%): $x_1 = 29,22$; $x_2 = 28,82$; $x_3 = 28,94$; $x_4 = 29,02$; $x_5 = 29,56$; $x_6 = 29,22$; $x_7 = 29,78$. Выполнить статистическую

обработку экспериментальных данных и определить доверительный интервал среднего значения (неопределенность среднего).

Решение

Рассчитаем среднее значение семи определений, сложив семь вариантов и разделив полученную сумму на семь:

$$\omega_{\text{CaO}}^{\text{сред.}} = \frac{29,22 + 28,82 + 28,94 + 29,02 + 29,56 + 29,22 + 29,78}{7} = 29,22\%$$

Найдем отклонение (разность между вариантой и средним значением ряда), квадрат отклонения и сумму квадрата отклонения (табл. 4):

Таблица 4

Обработка статистических данных эксперимента

$\omega_{\text{CaO}}, \%$	$d = x - x_{\text{сред.}}$	d^2
29,22	0,00	0,000
28,82	- 0,40	0,160
28,94	- 0,28	0,078
29,02	- 0,20	0,040
29,56	0,34	0,116
29,22	0,00	0,000
29,78	0,56	0,314
$\omega_{\text{CaO}}^{\text{сред.}} = 29,22\%$		$\sum d^2 = 0,708$

Рассчитаем стандартное отклонение: $S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,708}{7-1}} = 0,344$.

Вычислим относительное стандартное отклонение S_r :

$$S_r = \frac{S}{x_{\text{сред.}}} = \frac{0,344}{29,22} = 0,012.$$

Рассчитаем дисперсию V : $V = S^2 = (0,344)^2 = 0,118$;

Вычислим ошибку среднего значения ε_P . Коэффициент Стьюдента для семи аналитических определений (число степеней свободы равно шести, доверительная вероятность 0,95) равен 2,45 (см. табл. 2):

$$\varepsilon_P = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{P,f} = \frac{0,344}{\sqrt{7}} \cdot 2,45 = 0,32;$$

Рассчитаем неопределенность (доверительный интервал) среднего значения в процентах: $x_{\text{сред.}} \pm \varepsilon_P = 29,22 \pm 0,32 (\%)$.

Окончательные результаты статистической обработки результатов данного анализа сводим в итоговую таблицу 5:

Итоговая таблица статистической обработки данных

n	$\bar{x}_{\text{сред.}}$	S	S_r	V	$\bar{x}_{\text{сред.}} \pm \varepsilon_P$
7	29,22	0,344	0,012	0,118	$29,22 \pm 0,32$

Ответ: с вероятностью 95 % можно сказать, что процентное содержание СаО в пробе доломита лежит в границах $29,22 \pm 0,32$ %, то есть входит в интервал $28,90 \div 29,54$ %.

Задачи для самостоятельного решения

1. При определении железа в руде получены следующие результаты, (%): 53,5; 53,0; 52,5; 52,4 и 51,1. Используя Q-тест, определить, содержит ли эта серия промахи?

2. При определении железа в руде получены следующие результаты, (%): 53,50; 53,00; 52,50; 52,40 и 51,10 %. Выполнить статистическую обработку экспериментальных данных и определить доверительный интервал среднего значения.

4. Поглощение света в веществе**4.1. Закон Бугера – Ламберта**

Из опытов известно, что по мере распространения плоской световой волны в веществе, ее интенсивность постепенно уменьшается.

Явление уменьшения энергии световой волны при ее распространении в веществе называется *поглощением* света.

При прохождении света через вещество энергия электромагнитной волны преобразуется во внутреннюю энергию вещества или энергию вторичного (фотолюминесцентного) излучения, имеющего другой спектральный состав и иное направление распространения.

Поглощение света может вызвать нагревание вещества, возбуждение и ионизацию атомов и молекул, фотохимические реакции и другие процессы в веществе.

Проходящий через вещество световой поток не только поглощается, но и рассеивается на оптических неоднородностях среды. Однако это рассеяние лишь

изменяет направление распространения света, но не влияет на суммарную интенсивность световых волн. Истинное же поглощение связано с преобразованием энергии излучения в другие виды энергии и обычно приводит к возрастанию температуры среды.

Еще в 18 веке П. Бугер (1729) экспериментально и И. Ламберт (1760) теоретически установили закон поглощения света, называемый законом Бугер – Ламберта.

Пусть на прозрачное для света вещество падает параллельный пучок света интенсивностью I_0 (рис. 4).

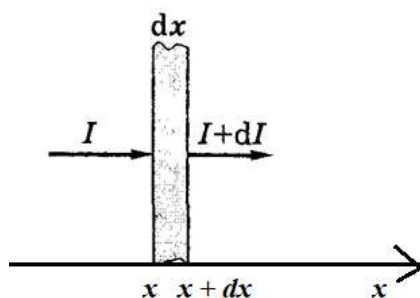


Рис. 4. Прохождение света через прозрачное вещество

Пройдя в среде путь x , поток световой энергии за счет поглощения и рассеяния света ослабляется и его интенсивность $I(x)$ становится меньше первоначальной I_0 .

Интенсивность в веществе изменяется нелинейным образом, поэтому выделим в веществе тонкий слой dx , в пределах которого интенсивность изменяется линейно. Интенсивность потока, прошедшего путь $x + dx$, равная $I + dI$, будет еще меньше, чем I_0 , т. е. $dI < 0$. Величина $-dI$ представляет собой поток, поглощенный и рассеянный на участке dx .

Она, очевидно, пропорциональна толщине этого участка dx и интенсивности падающего на этот участок света $I(x)$, т. е.

$$dI = -k_\lambda I dx,$$

где k_λ – коэффициент пропорциональности (*коэффициент поглощения света*), зависящий от вещества и длины волны λ ; знак минус указывает на ослабление света.

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^x k_\lambda dx$$

$$\ln I - \ln I_0 = -k_\lambda x$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k_\lambda x, \text{ отсюда } \frac{I}{I_0} = e^{-k_\lambda x}$$

$$I = I_0 \cdot e^{-k_\lambda x} \quad (1).$$

Эта формула носит название **закона Бугера – Ламберта** – интенсивность плоской волны монохроматического света уменьшается по мере прохождения через поглощающую среду по экспоненциальному закону (рис. 5).

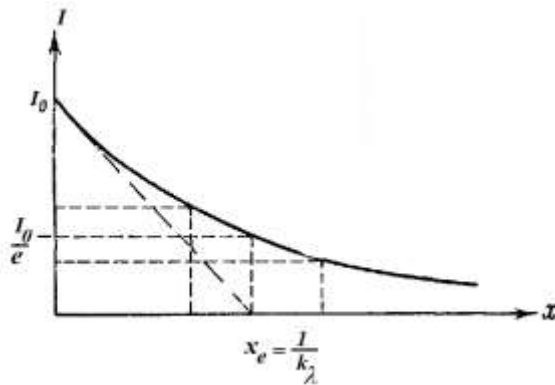


Рис. 5. К закону Бугера – Ламберта

Физический смысл коэффициента k_λ легко определить из того условия, что уменьшение интенсивности света в e раз ($I = \frac{I_0}{e}$) происходит при длине поглощающего слоя $x_e = \frac{1}{k_\lambda}$.

Для всех веществ поглощение имеет *селективный* характер, т. е. коэффициент поглощения зависит от длины волны света (в вакууме). Для жидких и твердых веществ зависимость $k_\lambda(\lambda)$ имеет вид, подобный изображенному на рисунке 6. То есть сильное поглощение обнаруживается в достаточно широком интервале длин волн.

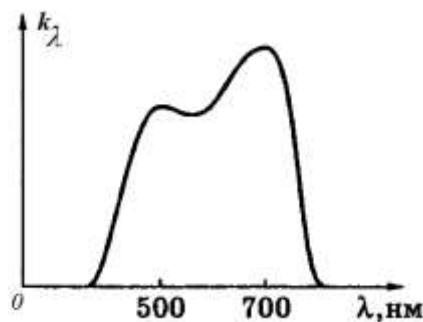


Рис. 6. Зависимость $k_\lambda(\lambda)$ для жидких и твердых веществ

Опытами доказано, что коэффициент поглощения k_λ не зависит от интенсивности света в широких пределах, начиная от порога чувствительности человеческого глаза $I_{\min} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-15} \text{ Вт/м}^2$ до интенсивности солнечных лучей в фокусе линзы $I_{\max} = 2 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$. И лишь в лазерных пучках с ростом интенсивности k_λ начинает уменьшаться.

Заметим, что предположение о независимости прозрачности слоя вещества от интенсивности волны играет важную роль в выводе закона поглощения. В случае, если прозрачность зависит от интенсивности, закон поглощения уже не будет выражаться формулой (1). Именно так обстоит дело с ударными волнами.

4.2. Поглощение света в газах, жидкостях и твердых телах

В газах коэффициент поглощения k_λ для большинства длин волн близок к нулю, и лишь в очень узких спектральных областях обнаруживает резкие максимумы, соответствующие резонансным частотам колебаний электронов в атомах или атомов в молекулах (рис. 7).

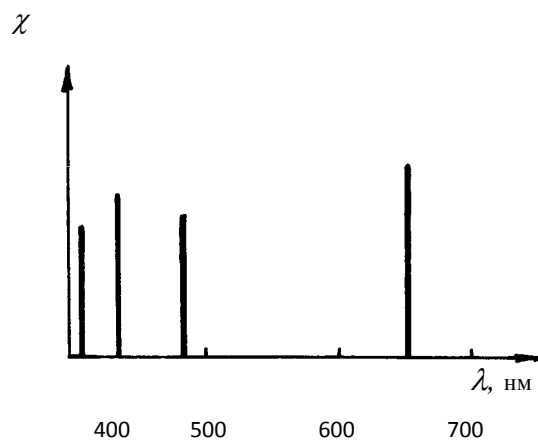


Рис. 7. Спектр поглощения

Совокупность частот $\omega_{01}, \omega_{02} \dots$ или соответствующих им длин волн λ , при которых происходит поглощение света, называют *спектром поглощения*. В атомарных газах (инертные газы, пары металлов) спектры поглощения *линейчатые*.

В жидкостях наиболее важное практическое значение имеет поглощение света в растворах.

Немец А. Бер в 1852 г. показал, что для разбавленных растворов малой концентрации и при небольших интенсивностях света коэффициент поглощения

k_λ пропорционален концентрации C растворенного вещества, т. е. $k_\lambda = \varepsilon C$, где ε – постоянная, не зависящая от концентрации величина – молекулярный коэффициент поглощения.

Тогда соотношение (1) переписывается следующим образом:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon C x} \quad (2)$$

и называется законом Бугера – Ламберта – Бера (1852). Имеет ограниченную область применения, поскольку оно справедливо лишь для растворов малых концентраций C .

На практике закон Бугера обычно представляют в виде показательной функции с основанием 10:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k'_\lambda x} \quad (3)$$

где $k'_\lambda = 0,43k_\lambda = 0,43\varepsilon C = \varepsilon' C$, где ε' – удельный коэффициент поглощения.

При экспериментальном исследовании ослабления света веществом обычно измеряют коэффициент пропускания τ и оптическую плотность D .

По определению, $\tau = \frac{I}{I_0}$ показывает, какая часть света проходит через раствор.

$$\text{Оптическая плотность } D = \lg \frac{1}{\tau} = \lg \frac{I_0}{I} \quad (4).$$

Из формул (3) и (4) получим:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_0 \cdot 10^{-\varepsilon' C x}} = \lg 10^{\varepsilon' C x} = \varepsilon' C x \cdot \lg 10 = \varepsilon' C x \quad (5).$$

Мы получили, что оптическая плотность вещества линейно зависит от концентрации раствора (рис. 8).

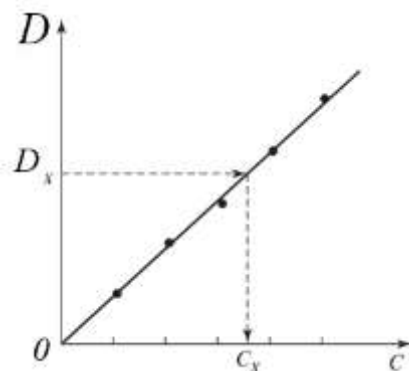


Рис. 8. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора

Зависимость поглощения света от концентрации поглощающих веществ используется для определения концентрации растворов. Метод измерения концентрации по поглощению света называется колориметрией (от лат. *color* – цвет), а приборы колориметрами.

В концентрированных растворах закон Бугера – Ламберта – Бера нарушается из-за влияния взаимодействия близко расположенными молекулами поглощающего вещества.

В твердых диэлектриках так же, как и в жидкостях, наблюдаются полосы поглощения. **А в твердых и жидких металлах** коэффициент поглощения охватывает очень широкий диапазон длин волн и примерно в миллион раз больше, чем у стекла. Это объясняется наличием в металлах свободных электронов, которые под действием электрического поля световой волны легко приходят в движение. В результате энергия электромагнитной волны переходит в энергию движения электронов и далее в энергию теплового движения узлов кристаллической решетки.

Так как концентрация свободных электронов в металлах очень велика ($\approx 10^{22}$ см⁻³), то их вынужденные колебания порождают сильную отраженную волну. Ее интенсивность может достигать 90÷95 % падающей волны. В результате даже очень тонкие слои металла отражают большую часть падающего на них света, оставшуюся часть поглощают и поэтому практически непрозрачны.

Заметная прозрачность у металлов начинается при толщине пленки порядка длины волны λ . Она увеличивается с уменьшением длины волны. Поэтому тонкие металлические пленки кажутся на просвет фиолетовыми.

В заключение отметим, что можно создать такое состояние атомов вещества, при котором коэффициент поглощения k_λ становится отрицательным, и прохождение света через вещество в таком (инверсионном, как говорят) состоянии сопровождается усилением его интенсивности. Именно это и осуществляется в лазерах.

Задачи для самостоятельного решения

3. Две пластинки одинаковой толщины, но сделанные из разного материала, пропускают соответственно $1/3$ и $1/5$ части падающего потока световой волны. Чему равно отношение коэффициентов поглощения этих пластинок $k_{\lambda 2}/k_{\lambda 1}$? Отражением света от границ пренебречь.

4. Из некоторого вещества изготовили две пластинки: одну толщиной $d_1 = 3,8$ мм, другую – $d_2 = 9,0$ мм. Введя поочередно эти пластинки в пучок монохроматического света, обнаружили, что первая пластинка пропускает $\tau_1 = 0,84$ светового потока, вторая – $\tau_2 = 0,70$. Найти показатель поглощения этого света. Свет падает нормально. Вторичными отражениями пренебречь.

5. Фотометрический метод физико-химического (инструментального) анализа

5.1. Методы фотометрии

Основными методами фотометрии являются колориметрия, фотоэлектроколориметрия и спектрофотометрия. Колориметрия, фотоэлектроколориметрия и спектрофотометрия базируются на основном законе фотометрии – законе светопоглощения Бугера – Ламберта – Бера, но если колориметрия и фотоэлектроколориметрия основаны на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра, то спектрофотометрия использует не только видимую часть спектра, но и примыкающие к ней ультрафиолетовый и инфракрасный участки спектра (рис. 9), то есть диапазон используемых спектрофотометрией волн много шире диапазона волн, который используют колориметрия и фотоэлектроколориметрия.

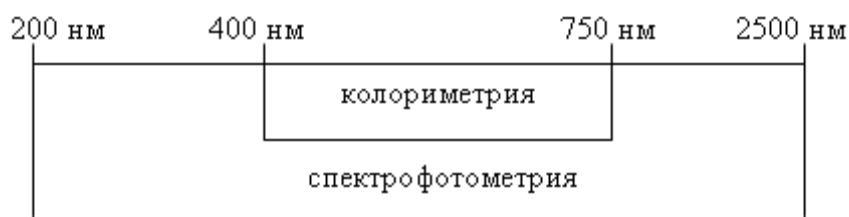


Рис. 9. Области спектра, используемые разными методами фотометрии

5.1.1. Визуальная колориметрия

Методы анализа, позволяющие количественно определять содержание компонента в пробе на основании измерения поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра, называются *колориметрией* (от «color» (лат) – цвет и «μετρέω» (греч) – измеряю).

Из первых визуальных колориметрических методов наиболее широко использовался метод стандартных серий. Суть метода заключалась в приготовлении серии стандартных окрашенных растворов (рис. 10) с возрастающей известной концентрацией определяемого компонента и визуальном сравнении интенсивности окраски задачи с окрасками растворов из стандартной серии. Содержание искомого компонента в задаче определялось приблизительно таким же, каким было в стандартном растворе, наиболее близком по цвету к анализируемому раствору. Результат таких определений сильно зависел от визуальных особенностей аналитика, обладал невысокой точностью и являлся приблизительным. Кроме того, при выполнении данного метода часто появлялась необходимость возобновлять шкалу стандартных растворов из-за неустойчивости окраски некоторых из них. Позже перечисленные недостатки визуальной колориметрии были устранены вследствие разработки и внедрения в метод приборов – фотоэлектроколориметров.



Рис. 10. Серия стандартных окрашенных растворов для фотометрии

5.1.2. Фотоэлектроколориметрия

В отличие от визуальной колориметрии, где результат анализа был невысоким и в значительной степени являлся субъективным, в фотоэлектроколориметрии интенсивность окраски цветного раствора измерялась прибором фотоэлектроколориметром, и результат фотометрических определений оказывался более точным.

Фотоэлектроколориметрия – фотометрический метод анализа, количественно определяющий содержание компонента в пробе на основании измерения оптической плотности окрашенных растворов специальными приборами – фотоэлектроколориметрами.

Фотоэлектроколориметр определяет интенсивность окраски цветного раствора с помощью фотоэлемента.

Фотоэлемент – слой полупроводника (сульфид серебра, селен и др.) – прибор, в котором световая энергия преобразуется в электрическую.

Преобразование световой энергии в электрическую в фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта.

Фотоэффект – это отрыв электронов от атомов различных веществ под влиянием световой энергии.

В результате фотоэффекта возникает фотоэлектрический ток, величина которого прямопропорциональна падающему лучистому потоку. В связи с этим отношение интенсивностей потоков в математическом выражении закона Бугера – Ламберта – Бера может быть заменено отношением фототоков. Фотоэлектроколориметры (ФЭКи) – приборы с двумя фотоэлементами, включенными по принципу противотока, спектрофотометры – приборы с одним фотоэлементом.

Световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток, который регистрируется включенным в цепь чувствительным гальванометром (или амперметром), отклонение стрелки которого пропорционально освещенности фотоэлемента.

Устройство и принцип работы фотоэлектроколориметров серии КФК

Принцип работы фотоэлектроколориметров серии КФК можно пояснить на его оптической схеме, представленной на рис. 11. Световой поток, поступающий от источника света (1) проходит последовательно через конденсатор (2), диафрагму (3), линзы объектива (4), светофильтр (5) и затем попадает в кюветное отделение. Проходя через кювету (6) с раствором, часть светового потока поглощается окрашенным раствором, часть отражается от внешней стороны стенок кюветы и, таким образом, на выходе из кюветы интенсивность светового потока падает. Далее световой поток поступает через защитное стекло (7) на пластинку

(9), направляющую его на фотозащитный элемент (10) при работе с длинами волн 315 – 540 нм или на фотодиод (8) при работе с длинами волн 590 – 980 нм. Изменение интенсивности светового потока вызывает пропорциональное изменение силы тока, которое регистрируется гальванометром (или микроамперметром).



Рис. 11. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2

Устройство и принцип работы фотоэлектроколориметров серии ФЭК

Принцип работы фотоэлектроколориметров серии ФЭК представлен на рисунке 12. Потоки излучения, идущие от одного и того же источника света (1), отражаясь от зеркал (2), проходят через светофильтры (3), кюветы с окрашенными растворами (4), диафрагмы (5) и попадают на фотозащитные элементы (6). Диафрагмы (5) соединены с барабанами, которые калиброваны в значениях оптической плотности или пропускания. Поворотом барабанов можно сужать или расширять щели диафрагм. Фотозащитные элементы соединены с гальванометром (6) и между собой по дифференциальной схеме, которая обеспечивает нулевое положение гальванометра при равенстве интенсивности фотопотоков. Одна из диафрагм служит для установки нулевого отсчета ($D = 0$, или 100% пропускания), другая – для отсчета оптической плотности или пропускания исследуемого раствора. Сначала вводят в оба потока кюветы с нулевыми растворами. Нулевые растворы – это растворы, не содержащие определяемого компонента, но содержащие все остальные, проявляющие его, компоненты. Меняя ширину щели диафрагмы нулевого отсчета, устанавливают нулевое показание гальванометра (7). Затем вводят в поток лучей, проходящих через измерительную диафрагму, кювету с ис-

следуемым раствором и с помощью этой диафрагмы снова выводят прибор – индикатор на нулевое показание. Отсчет по барабану измерительной диафрагмы показывает оптическую плотность (или процент пропускания) исследуемого раствора.

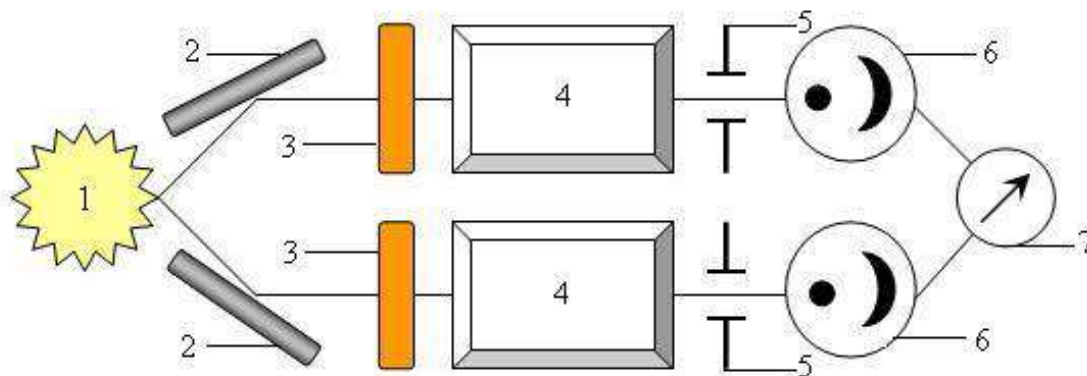


Рис. 12. Оптическая схема фотоэлектроколориметров серии ФЭК: 1 – источник света; 2 – зеркала; 3 – светофильтры; 4 – кюветы; 5 – диафрагмы; 6 – фотоэлементы; 7 – гальванометр

Работа всех фотоэлектроколориметров всех систем основана на принципе уравнивания двух световых потоков, один из которых проходит через кювету с исследуемым раствором, другой – через кювету с чистым растворителем. Конструкция фотоэлектроколориметров предусматривает уравнивание интенсивности двух световых потоков при помощи диафрагмы. При одинаковой освещенности обоих фотоэлементов токи от них в цепи гальванометра устанавливаются на нуле. При затемнении одного фотоэлемента кюветой с окрашенным раствором стрелка гальванометра отклонится на величину, пропорциональную концентрации раствора. Нулевое положение стрелки гальванометра восстанавливается путем затемнения второго фотоэлемента диафрагмой, устройство которых позволяет изменять диаметр отверстий, через которые проходит свет. Диафрагма, расположенная в правом пучке света фотоэлектроколориметра, при вращении связанного с ней барабана, меняет свою площадь и интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент. Раздвижная диафрагма, расположенная в левом пучке, служит для ослабления интенсивности светового потока, падающего на левый фотоэлемент. Правый световой пучок является измерительным, левый – компенсационным.

Строение света. Выбор длины волны света для фотометрического анализа

Свет не является монохроматическим, он состоит из лучей очень широкой области спектра, от суперкоротких космических лучей, через видимую часть спектра к ультра-длинным радиоволнам, то есть лучей разной длины волны. Свет, проходящий через раствор, также не монохроматичен. Окрашенный раствор поглощает свет избирательно, поэтому фотометрирование окрашенных растворов необходимо проводить, пропуская через раствор свет определенной длины волны, такой, при которой светопоглощение происходит наиболее полно. Таблица 6 показывает, какой длины волны свет необходимо выбрать при фотометрировании растворов определенной окраски.

Таблица 6

Выбор длины волны для фотометрирования растворов различной окраски

Окраска раствора	Длина волны света, нм
Зеленая	380–425
Желто-зеленая	425–470
Желтая	470–475
Оранжевая	475–480
Красная	480–495
Пурпурная	495–535
Синяя	535–580
Зелено-синяя	580–585
Сине-зеленая	585–770

Правильный выбор нужной длины волны очень важен для результатов фотометрического анализа. Так, неодинаковость поглощения света различно окрашенными растворами учитывается и при проведении фотоэлектроколориметрического анализа, где очень важен правильный подбор соответствующего светофильтра.

Подбор светофильтра для фотометрического анализа

Светофильтр – окрашенная пленочная или стеклянная пластинка, пропускающая лучи только определенной области спектра.

Все фотоэлектроколориметры снабжены светофильтрами, так как окрашенный раствор видимые лучи поглощает избирательно и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения. Учитывая это, при фотоко-

лориметрировании стараются выбрать узкую часть спектра. Достичь этого и помогает использование окрашенных светофильтров – светофильтры пропускают лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором.

Светофильтры подбирают, руководствуясь таблицей 7.

Таблица 7

Выбор светофильтра для фотоэлектроколориметрирования растворов различной окраски

Окраска раствора	Окраска светофильтра	Окраска раствора	Окраска светофильтра
Синяя	Желто-зеленая	Желто-зеленая	Фиолетовая
Синяя	Желтая	Желтая	Синяя
Зелено-синяя	Оранжевая	Оранжевая	Зелено-синяя
Сине-зеленая	Красная	Красная	Сине-зеленая
Зеленая	Пурпурная	Пурпурная	Зеленая

Более точно светофильтр (а также длину кюветы) подбирают опытным путем.

Пример 3. Подбор светофильтра для фотоэлектроколориметрического определения железа. В десяти мерных колбах на 50 мл была приготовлена серия стандартных растворов железа ($\text{Fe}^{3+}/50$ мл) следующих концентраций: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0. Подбор светофильтра проводился по стандартному раствору с максимальной концентрацией железа (5,0 мг $\text{Fe}^{3+}/50$ мл). Данный раствор наливался в кювету длиной 1 см и помещался в кюветное отделение фотоэлектроколориметра. Затем, при смене светофильтров, определялись фотоэлектроколориметром значения оптической плотности раствора при разных светофильтрах. Полученные результаты были занесены в таблицу 8.

Максимальное светопоглощение раствор показал со светофильтром с длиной волны 490 нм – это синевато-зеленый светофильтр. Именно этот светофильтр и необходим для определения железа фотоэлектроколориметрическим методом.

Значения оптических плотностей раствора с содержанием железа 5,0 мг Fe³⁺/50 мл при фотоэлектрocolориметрировании с разными светофильтрами

Светофильтр, λ, нм	Оптическая плотность, D
1. 315	0,124
2. 364	0,079
3. 400	0,267
4. 440	0,375
5. 490	0,410
6. 540	0,230
7. 590	0,090
8. 670	0,015
9. 750	0,070

5.1.3. Спектрофотометрия

Самые высокие результаты фотометрических определений показывает спектрофотометрия, вот почему в последнее время спектрофотометрический метод анализа практически полностью вытеснил не только колориметрической, но и фотоэлектрocolориметрической методы анализа.

Спектрофотометрия (абсорбционная) – физико-химический метод исследования вещества, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200 – 400 нм), видимой (400 – 760 нм) и инфракрасной (> 760 нм) областях спектра (от «spectrum» (лат) – видение, призрак и «μετρέω» (греч) – измеряю).

Аппаратура для проведения спектрофотометрического анализа

К автоматизированным приборам для проведения спектрофотометрических измерений относятся спектрофотометры.

Спектрофотометры – приборы, измеряющие оптическую плотность окрашенных сред в интервале длины световой волны от 186 до 2500 нм.

В отличие от приборов, применяемых в фотометрии ранее, в которых сравнение интенсивности окраски растворов производилось визуально, в спектрофотометрах, так же как и в фотоэлектрocolориметрах, основным элементом измерительной схемы является фотоэлемент. Фотоэлементы позволяют проводить измерения не только в видимой, но и в ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра.

Преобразование световой энергии в электрическую в фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта. В результате фотоэффекта возникает фотоэлектрический ток, величина которого прямо пропорциональна падающему лучистому потоку. В связи с этим отношение интенсивностей потоков в математическом выражении закона Бугера – Ламберта – Бера может быть заменено отношением фототоков.

Спектрофотометры разделяют исследуемое излучение на составляющие компоненты (монохроматические лучи) и измеряют их с точностью 0,1 – 0,5 %. При фотометрических определениях оптическую плотность окрашенных сред измеряют при длине волны, отвечающей максимальному поглощению.

Увеличение чувствительности и точности фотоэлектроколориметрических определений достигается применением светофильтров, пропускающих излучение лишь в определенном интервале длин волн и позволяющих выделять из всего спектра только те лучи, которые отвечают максимуму поглощения исследуемого вещества. Точность такого определения тем выше, чем более узкую полосу спектра удастся выделить светофильтром.

Спектрофотометры дают наиболее точные результаты, так как позволяют измерять интенсивность монохроматических лучей. Степень монохроматизации излучений относится к числу важнейших характеристик спектрофотометров – приборов, применяемых для измерения оптической плотности.

Спектрофотометры различаются, также, по характеру источника света, качеству оптики и приемников света (фотоэлементов). Источниками света могут служить вольфрамовые лампы накаливания (350–3500 нм), ртутно-кварцевые (315–630 нм), водородные лампы (220–350 нм) и другие. Оптические детали приборов, применяемых для измерений в видимой и ближней инфракрасной области, обычно выполнены из стекла. Для измерений в ультрафиолетовой области применяют кварцевую оптику. В качестве приемников нашли применение два типа фотоэлементов: элементы с запирающим слоем (например, селеновый фотоэлемент) и элементы с внешним фотоэффектом (вакуумные и газонаполненные баллоны). Первые нашли применение при измерениях в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, вторые – в инфракрасной области.

Устройство и принцип работы спектрофотометра

Все спектрофотометры содержат следующие элементы: источник света; оптические элементы, такие, как сфера, зеркала, линзы; устройство разложения отраженного от образца света в спектр; фотоэлектрический приемник; детектор; дисплей показания оптической плотности (пропускания). Эти элементы объединены оптической схемой прибора, определяющей характер прохождения света от источника до приемника.

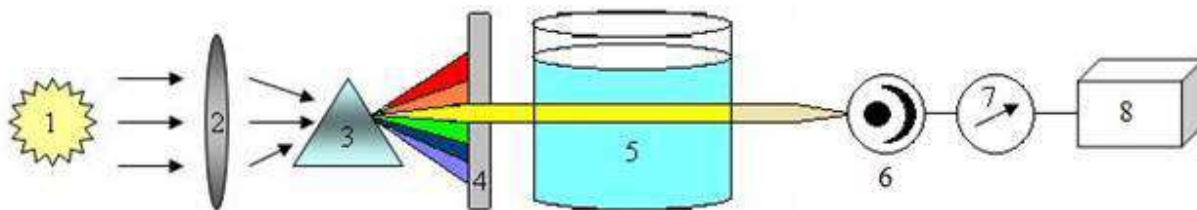


Рис. 13. Оптическая схема спектрофотометра: 1 – источник света; 2 – линза; 3 – монохроматор; 4 – дифракционная решетка; 5 – кювета с окрашенным раствором; 6 – фотоэлемент; 7 – детектор; 8 – дисплей показания оптической плотности

Световой пучок от источника света (1) проходит через линзу (2), попадает в монохроматор (3) через входящую щель и разлагается дифракционной решеткой (4) в спектр.

Монохроматор – оптический прибор, разлагающий свет на компоненты при помощи дифракционных призм или решеток, пропускающих лишь узкий пучок света и позволяющий производить измерения в широкой спектральной области и в очень узком интервале длин волн. Путем поворота призмы или перемещением щели достигается последовательное пропускание монохроматических лучей по всей ширине спектра. Фокусирующими элементами служат зеркала, так как невозможно изготовить линзы, которые были бы прозрачны в обычно используемом инфракрасном диапазоне частот.

В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, вводится исследуемый образец. Излучение, прошедшее через кювету с образцом (5), попадает на фотоэлемент (6). Электрические сигналы, принимаемые фотоэлементом, пропорциональны потокам излучения, прошедшим через окрашенный образец, и фиксируются детектором (7). Значение измеренной величины (оптическая плотность, пропускание) высвечивается на цифровом фотометрическом табло (8).

Для измерения оптической плотности (или пропускания) растворов используют кюветы с разной толщиной слоя окрашенного раствора. При определении оптической плотности окрашенного раствора кювета устанавливается в кюветную камеру спектрофотометра. При выборе кюветы для спектрофотометрического анализа руководствуются правилом: чем ниже концентрация определяемого компонента (и, следовательно, менее интенсивна окраска его раствора), тем большей пропускной длины выбирается кювета. Промышленность выпускает стандартные кюветы длиной толщины слоя 5, 10, 20 и 50 мм. Спектрофотометры разных типов позволяют измерять спектральные характеристики (оптическую плотность или пропускание) в различных диапазонах волн. Таким образом, спектрофотометрические определения дают возможность проводить измерения оптических показателей исследуемого образца не только в видимой, но и в близлежащих ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Суть спектрофотометрических определений

При спектрофотометрических определениях существенное значение имеют:

- правильно выбранные условия выполнения химических реакций по переводу компонента в окрашенное соединение;
- знание оптических свойств окрашенных растворов;
- умение правильно выбрать способ измерения интенсивности окраски;
- умение правильно выбрать нужную длину волны;
- умение правильно выбрать нужную кювету.

Готовят серию стандартных растворов (обычно 5–8 растворов) с известным содержанием определяемого компонента, переводят их в окрашенное соединение действием соответствующих реагентов-проявителей. При помощи спектрофотометра определяются оптические плотности (пропускание) всех стандартных растворов в порядке увеличения их концентраций. Строится градуировочный график зависимости оптической плотности (пропускания, ось ординат) от концентрации определяемого компонента (ось абсцисс) – эта зависимость

линейна. Спектрофотометрируется проба с неизвестным содержанием определяемого компонента. По градуировочному графику определяется содержание определяемого компонента в анализируемой пробе.

Пример 4: Для спектрофотометрического определения хрома были приготовлены 6 стандартных растворов с содержанием хрома 0,04; 0,08; 1,00; 2,00; 3,00; 5,00 мг/л соответственно. При помощи спектрофотометра были определены их оптические плотности, результаты которых были внесены в таблицу 6. Затем была определена оптическая плотность анализируемой пробы, значение которой также было занесено в таблицу 9.

Таблица 9

Содержание хрома в растворе	
Концентрация хрома, мг/л	Оптическая плотность
0,04	0,025
0,08	0,051
1,00	0,066
2,00	0,137
3,00	0,203
5,00	0,336
проба	0,190

По полученным результатам был построен градуировочный график зависимости оптических плотностей от концентрации хрома в растворе (рис. 14).

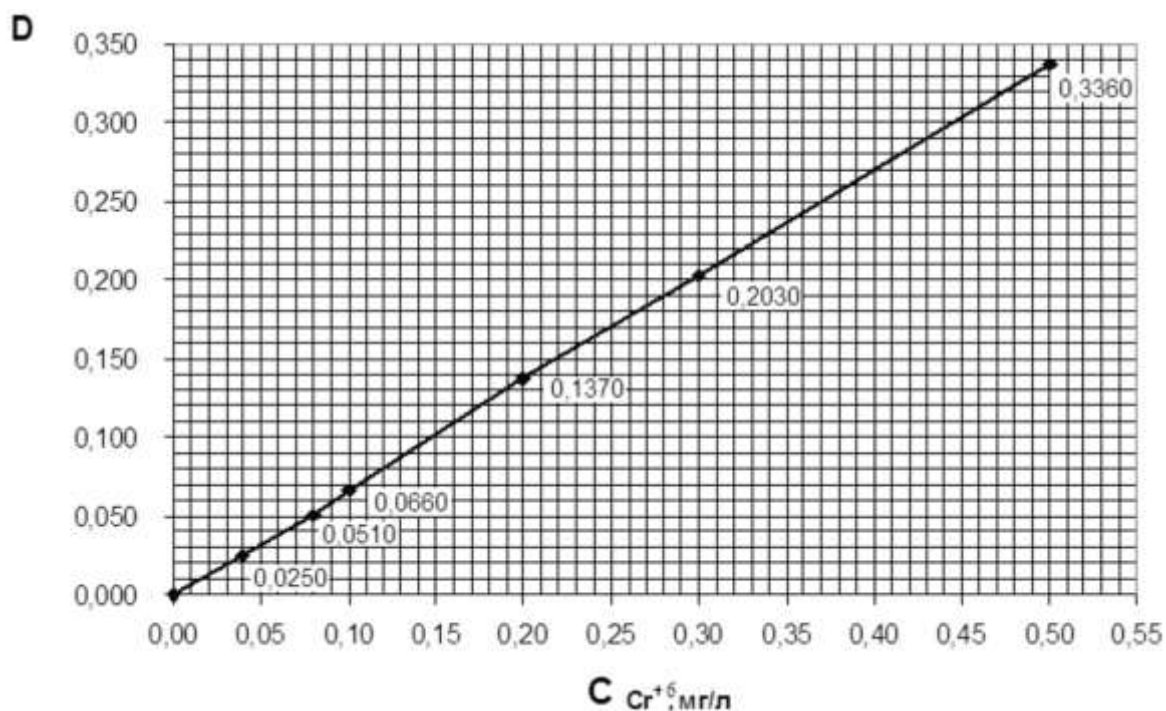


Рис. 14. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации хрома (VI) в растворе

По градуировочному графику и определенной оптической плотности анализируемой пробы определено содержание хрома в пробе (рис. 15).

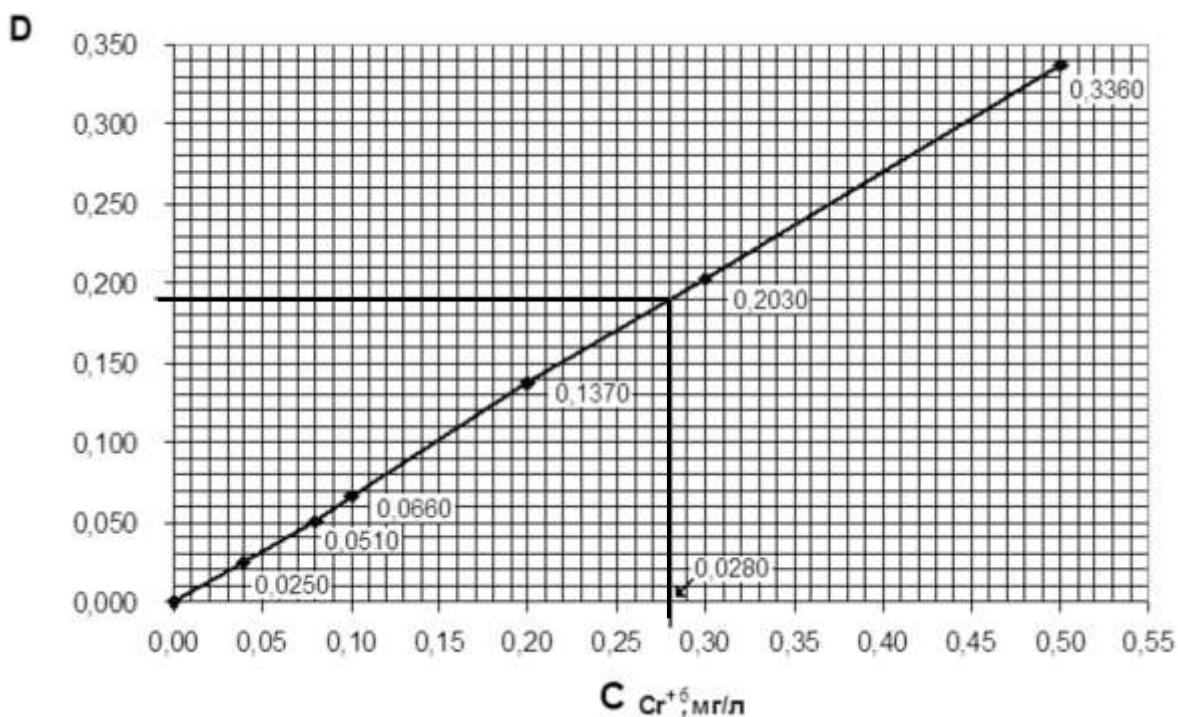


Рис. 15. Определение концентрации хрома (VI) по градуировочному графику

5. 2. Применение фотометрии

Фотометрический метод анализа на сегодняшний день является одним из наиболее распространенных инструментальных методов. Плюсами фотометрии являются его высокая точность, возможность работать с малыми количествами веществ и относительно небольшое время, затрачиваемое на анализ.

Область применения фотометрического анализа очень широка и включает в себя анализы, проводимые в промышленных, учебных, научно-исследовательских, фармацевтических, химико-технологических, экологических, клинико-диагностических медицинских, биохимических и других лабораториях.

Глава 2. Материалы для проведения практических занятий курса

1. Правила техники безопасности в лабораториях инструментального анализа

Общие правила

1. Перед занятием необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения опытов, отчетливо уяснить цели и задачи работы.

2. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен исполняться тщательно, аккуратно и без спешки.

3. Категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе или менять порядок проведения опытов. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся простым опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.

4. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила работы с ними и на основе этого принять все меры для безопасности проведения работ.

5. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также использовать для проведения опытов вещества из бутылок без этикеток или с неразборчивой надписью.

6. Избыток вещества нельзя выливать из пробирки обратно в бутылку с реактивом. Сухие соли набирать сухим шпателем или ложечкой.

7. Реактивы общего пользования нельзя уносить на свое рабочее место, а также передвигаться с ними по лаборатории.

8. После проведения опытов запрещается выбрасывать металлы в раковину. Их следует собирать в специально приготовленную емкость

9. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси, растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Их следует собираться в специальную посуду с надписью «Слив».

10. Запрещено засорять раковины и сливы песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, которые могут привести к выходу из строя системы канализации. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.

11. При выполнении работ нужно бережно расходовать реактивы, электричество и воду.

12. Нельзя оставлять без надобности включенными электроприборы и газовые горелки. Их следует немедленно выключать после окончания работы.

Правила противопожарной безопасности

1. Следует осторожно обращаться с нагревательными приборами.

2. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами.

3. Категорически запрещается использовать для подключения электроприбора с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией.

4. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под рукой средства пожаротушения (одеяло, песок, огнетушитель).

5. В случае воспламенения горючих веществ или прибора студент должен немедленно покинуть лабораторию.

6. Инженер обязан незамедлительно выключить вентиляцию вытяжного шкафа, погасить газовую горелку, обесточить электронагревательные приборы, убрать сосуды с огнеопасными веществами и начать мероприятия по тушению пожара до приезда квалифицированных специалистов.

7. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызывать пожарную команду по телефону 112.

Правила техники безопасности

1. В лаборатории категорически запрещается работать одному, только в присутствии преподавателя или ассистента.

2. Избегать непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях нужно носить специальный, застегнутый на все пуговицы, халат с длинными рукавами. Длинные волосы должны быть убраны во избежание соприкосновения с нагревательными приборами, реактивами и т. д.

3. Все работы с ядовитыми и сильнопахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также приготовление их растворов следует проводить в вытяжном шкафу. Створки шкафа при работе должны быть опущены на 18–20 см от его рабочей поверхности.

4. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочь, известь, йод и т. д.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т. п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками.

5. Разбавлять концентрированные кислоты следует, осторожно наливая кислоту в воду.

6. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие, легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эферы, бензины, спирты, ацетон и т. д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

7. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Сначала в течение 15–20 секунд прогревают всю пробирку, затем непосредственно содержимое пробирки. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих, во избежание выброса вещества из пробирки.

8. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде – может лопнуть.

9. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия пробирки к себе и сделать носом легкий вдох.

10. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или стеклянной трубки любые вещества. Для этого следует использовать резиновую грушу или насос.

11. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. Нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращаться с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

12. Запрещается собирать и разбирать установки самостоятельно без разрешения преподавателя или лаборанта.

13. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду.

14. В лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а также принимать пищу, пить и курить.

15. Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы.

16. Запрещается заходить в лабораторию в верхней одежде.

17. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо незамедлительно сообщить преподавателю.

2. Практические работы по фотометрическому методу физико-химического (инструментального) метода анализа

2.1. Визуальная колориметрия роданидного комплекса железа(III)

К выполнению предлагается задание экспериментального тура заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии – 2021 для 10 класса.

Глаз – это тоже аналитический инструмент...



Часть 1

Химику Колбочкину необходимо провести анализ воды на содержание Fe(III) на уровне <5 мг/л (то есть $<0,00009$ М). Определение столь малых содержаний можно было бы легко провести, имея такой аналитический прибор, как спектрофотометр. Однако в распоряжении Колбочкина такого прибора не оказалось. Но химик не унывает: «Глаз – это тоже аналитический инструмент!» – говорит Колбочкин и смело принимается за эксперимент... вместе с Вами.

Но прежде, чтобы подтвердить свою готовность к выполнению эксперимента, выполните следующие задания:

1. В пробирку внесли 1 мл раствора Fe(III) с массовой концентрацией 10 мг/л и довели объем раствора до 10 мл. Чему равна массовая концентрация Fe(III) в полученном растворе?

2. В пробирку внесли 5 мл раствора Fe(III) с массовой концентрацией 1 мг/л и 2 мл раствора Fe(III) с концентрацией 2 мг/л. Чему равна массовая концентрация Fe(III) в полученном растворе?

3. Запишите в сокращенном ионном виде уравнение реакции образования роданидного комплекса Fe(III). Координационное число Fe(III) в комплексе равно 6. Какова окраска этого комплекса?

4. Константа устойчивости роданидного комплекса Fe(III), $\beta_6 = 10^{24}$. Найдите молярную концентрацию ионов Fe³⁺ в 1%-ном растворе KSCN при общем содержании Fe(III) 0,56 мг/л. Плотность раствора примите равной 1000 г/л.

5. Если к раствору роданидного комплекса Fe(III) добавить растворимый фторид, то окраска раствора исчезнет. Объясните этот эффект. Ответ подтвердите уравнением соответствующей реакции в сокращенном ионном виде.

Часть 2

Реактивы: стандартный раствор Fe(III) (10,0 мг/л), KSCN (или NH₄SCN) (10%-ный раствор), HNO₃ (1 М).

Оборудование: склянка с анализируемым раствором Fe(III), пронумерованные градуированные пробирки с пробками – 6 шт., штатив для пробирок, градуированная пипетка на 5 мл – 3 шт., резиновая груша или пипетатор, глазная пипетка с резиновым наконечником, капельница и промывалка с дистиллированной водой, белый лист бумаги.

Методика определения

В 4 пронумерованные градуированные пробирки внесите пипеткой последовательно 0,0; 1,0; 2,0 и 4,0 мл стандартного раствора Fe(III), а в пятую – 5,0 мл анализируемого раствора с неизвестным содержанием Fe(III). Добавьте с помощью чистой пипетки в каждую пробирку по 1 мл раствора KSCN (или NH₄SCN) и с помощью другой чистой пипетки – по 1 мл раствора HNO₃. Доведите все пробирки водой до 10 мл (для более точного доведения до метки используйте капельницу), закройте пробками и тщательно перемешайте, переворачивая пробирки. Возьмите белый экран (лист бумаги) и поместите за пробирки с окрашенными растворами. Расположите пробирки так, чтобы четко видеть разницу в интенсивности окраски растворов. Вы приготовили шкалу эталонов окраски с известной концентрацией Fe(III).

Возьмите пятую пробирку (с неизвестным содержанием Fe(III)) и сравните со шкалой эталонов. Определите «положение», которое она должна занять на шкале. Теперь, определив ближайшие к ней эталоны (слева и справа), Вы можете

грубо оценить содержание Fe(III) в пятой пробирке. Попробуем далее оценить его более точно.

Для этого в чистую шестую пробирку отлейте ~ 5 мл того эталонного раствора, интенсивность окраски которого, на Ваш взгляд, наиболее близка к интенсивности окраски анализируемого раствора. По шкале пробирки отметьте и запишите точный объем внесенного раствора. С помощью глазной пипетки добавляйте в шестую пробирку небольшими порциями другой ближайший эталонный раствор из двух, выбранных Вами на предыдущем этапе, каждый раз перемешивая содержимое и сравнивая окраску с окраской раствора в пятой пробирке, до тех пор, пока они не сравняются. Для большей четкости выньте сравниваемые пробирки из штатива и держите перед листом бумаги так, чтобы хорошо видеть цвет растворов. По шкале пробирки отметьте и запишите конечный объем смеси в шестой пробирке. Рассчитайте объем добавленного раствора. Для уточнения результата эксперимент повторите.

Расчет содержания Fe(III)

Для начала рассчитайте содержание Fe(III) в эталонных растворах по формуле: $c_{эт.,i} = \frac{c_{ст.} \cdot V_{ст.,i}}{V_{кон.}}$, где $c_{ст.}$ – концентрация стандартного раствора Fe(III), 10,0 мг/л; $V_{ст.,i}$ – объем стандартного раствора, внесенный в i -ю пробирку, мл; $V_{кон.}$ – конечный объем раствора после добавления всех реагентов и разбавления, 10 мл.

Содержание Fe(III) в пятой пробирке можно рассчитать по следующей формуле: $c_5 = \frac{c_{эт.,n} \cdot V_{эт.,n} + c_{эт.,n+1} \cdot V_{эт.,n+1}}{V_{эт.,n} + V_{эт.,n+1}}$, где $c_{эт.,n}$ и $c_{эт.,n+1}$ – содержания Fe(III) в двух эталонных растворах, наиболее близких по окраске к раствору в пятой пробирке, мг/л; $V_{эт.,n}$ и $V_{эт.,n+1}$ – их объемы, внесенные в шестую пробирку.

Наконец, рассчитаем содержание Fe(III) в анализируемом растворе: $c_{ан.} = \frac{c_5 \cdot V_{кон.,5}}{V_{ан.,5}}$, где c_5 – концентрация Fe(III) в пятой пробирке, мг/л; $V_{кон.,5}$ – конечный объем раствора в пятой пробирке после добавления всех реагентов и разбавления, 10 мл; $V_{ан.,5}$ – объем анализируемого раствора, внесенный в пятую пробирку, 5,0 мл.

Десятый класс

Решение (автор: Аяри В.В.)

1. Поскольку при разбавлении общая масса введенного Fe(III) не изменяется, то верно равенство $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, где c и V – массовая концентрация и объем раствора до (1) и после (2) разбавления. Отсюда выражаем искомую концентрацию Fe(III) после разбавления как: $c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{10 \text{ мг/л} \cdot 1 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 1 \text{ мг/л}$.

2. Найдем суммарную массу Fe(III), внесенного в пробирку: $m = c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2$. Тогда итоговая массовая концентрация Fe(III) может быть выражена как: $c = \frac{c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1 \text{ мг/л} \cdot 5 \text{ мл} + 2 \text{ мг/л} \cdot 2 \text{ мл}}{5 \text{ мл} + 2 \text{ мл}} = 1,3 \text{ мг/л}$.



Комплекс имеет красную окраску.

4. Константа устойчивости комплекса соответствует константе реакции его образования и может быть записана как: $\beta_6 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^6}$. Отсюда выразим искомую молярную концентрацию ионов Fe^{3+} как: $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}]}{\beta_6 \cdot [\text{SCN}^-]^6}$.

Для того, чтобы ее найти, необходимо знать равновесную концентрацию комплекса и роданид-ионов. Поскольку константа устойчивости велика, можно считать, что практически все Fe(III) существует в виде комплекса, то есть

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}] = c(\text{Fe(III)}), \text{ моль/л} = \frac{c(\text{Fe(III)}), \text{ мг/л}}{1000 \cdot M(\text{Fe})} = \frac{0,56 \text{ мг/л}}{1000 \cdot 55,8 \text{ г/моль}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Общая концентрация роданид ионов в 1%-ном растворе равна

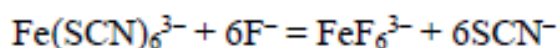
$$c(\text{SCN}^-) = \frac{\nu}{V(p-pa)} = \frac{m(\text{KSCN})}{M(\text{KSCN}) \cdot V(p-pa)} = \frac{\omega \cdot m(p-pa)}{100\% \cdot M(\text{KSCN}) \cdot V(p-pa)} = \frac{\omega \cdot \rho(p-pa)}{100\% \cdot M(\text{KSCN})}$$
$$= \frac{1\% \cdot 1000 \text{ г/л}}{100\% \cdot 97 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Так как концентрация роданид-ионов на четыре порядка больше, чем Fe(III), то можно считать, что их равновесная концентрация равна общей и составляет 0,1 моль/л. Таким образом, у нас есть все величины для расчета

равновесной концентрации Fe^{3+} : $[Fe^{3+}] = \frac{[Fe(SCN)_6^{3-}]}{\beta_6 \cdot [SCN^-]^6} = \frac{10^{-5}}{10^{24} \cdot 0,1^6} = 10^{-23}$ моль / л.

5. $Fe(III)$ образует устойчивый фторидный комплекс. Поскольку его прочность выше, чем роданидного, последний разрушается, и окраска исчезает.

Реакция протекает в соответствии с уравнением:



Система оценивания

Ответы на теоретические вопросы:

- | | |
|---|-----|
| 1. Расчет концентрации $Fe(III)$ после разбавления | 4 б |
| 2. Расчет концентрации $Fe(III)$ после смешения | 4 б |
| 3. Уравнение реакции – 2 б, окраска комплекса – 2 б | 4 б |
| 4. Расчет концентрации ионов Fe^{3+} | 4 б |
| 5. Объяснение исчезновения окраски – 2 б, уравнение реакции – 2 б | 4 б |

Выполнение практической части:

Оценивается, исходя из абсолютной погрешности определения участником содержания $Fe(III)$ в анализируемом растворе, в соответствии с таблицей:

Абсолютная погрешность, $ c - c_{ист} $, мг/л	Балл
$< 0,2$	60
$0,2 - 0,4$	58
$0,4 - 0,6$	54
$0,6 - 0,8$	48
$0,8 - 1,0$	40
$> 1,0$	30

Штрафы: в случае порчи лабораторной посуды, оборудования, пролива анализируемого или иного раствора снимается 4 балла и выдается новая посуда/раствор.

ИТОГО

80 баллов

Реактивы, оборудование и методические указания

На одного участника (если не указано иное)

Реактивы: стандартный раствор Fe(III) (10,0 мг/л) – 25 мл, анализируемый раствор Fe(III) (2,4; 2,8; 3,2 или 3,6 мг/л в зависимости от варианта задачи) – 25 мл, KSCN (или NH₄SCN) (10%-ный раствор) – 25 мл, HNO₃ (1 М) – 25 мл, вода дистиллированная – 150 мл.

Оборудование: склянка на 25 мл с анализируемым раствором Fe(III) – 1 шт., пронумерованные градуированные пробирки на 10–15 мл с ценой деления не более 0,5 мл с пробками (например, пробирки центрифужные полипропиленовые ISO Lab на 15 мл) – 6 шт., штатив для пробирок, по возможности, позволяющий разместить 6 пробирок в ряд, – 1 шт., градуированная пипетка на 5 мл – 3 шт., резиновая груша или пипетатор – 1 шт., глазная пипетка с резиновым наконечником – 1 шт., капельница с дистиллированной водой на 25–50 мл – 1 шт., промывалка с дистиллированной водой на 100–200 мл – 1 шт., белый лист бумаги формата А4, согнутый пополам вдоль короткой стороны (до формата А5) – 1 шт.

Методические указания

Стандартный раствор Fe(III) (10,0 мг/л) готовят один на всех участников с учетом того, что он также используется для приготовления анализируемых растворов. Для растворения исходного реагента (хлорид, нитрат или сульфат Fe(III) или железо-аммонийные квасцы) с целью предотвращения гидролиза используют 1 М азотную, серную или соляную кислоту.

Из этого же стандартного раствора готовят 4 варианта *анализируемых растворов Fe(III)* с концентрацией 2,4; 2,8; 3,2 и 3,6 мг/л. Концентрацию Fe(III) в анализируемом растворе, соответствующую варианту задачи каждого участника, записывают в таблицу для проверяющих.

Рабочее место участника и склянку с его анализируемым раствором маркируют порядковым номером этого участника. Градуированные пробирки нумеруют от 1 до 6.

Помимо расчетного числа, готовят 5 дополнительных комплектов для выполнения задачи (включая растворы веществ, оборудование) на случай порчи участником лабораторной посуды из своего комплекта или пролива растворов.

2.2. 50 оттенков василькового, или определение концентрации меди(II) в растворе тремя способами

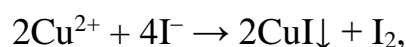
Существует множество различных методов количественного химического анализа. Наиболее известными являются гравиметрия (весовой анализ), титрование (объемный анализ), спектрофотометрия (один из оптических физико-химических методов анализа). Методы титрования и гравиметрии обычно сводятся к химическим реакциям, что может вызвать неудобства: не имеется какого-то реактива, мешают какие-либо примеси, недостаточная чувствительность метода при малой концентрации определяемого иона (вещества).

Определим концентрацию иона Cu^{2+} тремя различными методами.

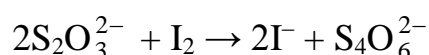
А. Косвенное (заместительное) титрование меди (II) тиосульфатом натрия

Сущность метода

В основе определения меди (II) в растворе лежит косвенное йодометрическое титрование. Аликвотную долю анализируемого раствора соли меди (II) обрабатывают избытком раствора калия йодида в кислой среде. При этом в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция



в результате которой выделяется количество йода, эквивалентное количеству меди (II). Выделившийся йод оттитровывают стандартизованным раствором тиосульфата натрия:



в присутствии индикатора крахмала, вводя его в конце титрования, так как крахмал образует с йодом достаточно прочное адсорбционное соединение. По результатам титрования рассчитывают массу меди в анализируемом растворе.

Методика

Приготовим раствор сульфата меди (II) с примерной концентрацией Cu^{2+} в растворе 0,15М. В коническую колбу для титрования возьмем аликвоту 2,00 мл раствора Cu^{2+} , добавим 2 мл 10% раствора иодида калия и 1 мл серной кислоты с концентрацией 1М, оставим раствор в темном месте на 10 минут до завершения реакции катионов меди (II) с иодидами.

Затем титруем йод тиосульфатом натрия концентрацией 0,1000М до соломенно-желтой окраски, после чего прибавляем 5 капель раствора крахмала и продолжаем титровать до исчезновения синей окраски.

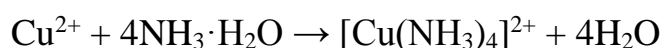
В результате пяти сходимых титрований средний объем затраченного стандартного раствора тиосульфата натрия составил 3,15 мл.

Следовательно, точная концентрация приготовленного нами раствора составляет 0,1571М. Если же разбавить данный раствор в 10 раз, то объем израсходованного тиосульфата натрия будет настолько мал, что значительно возрастет погрешность в определении концентрации меди (II).

Определение меди(II) фотометрически по окраске ее аммиачного комплекса

Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности (D) синего раствора аммиаката меди (II), полученного в результате реакции

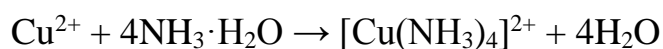


и использовании функциональной зависимости оптической плотности от концентрации Cu (II).

Попробуем определить содержание меди в растворе с концентрацией Cu^{2+} 0,01571 М. Откалибровав спектрофотометр по воде, помещаем в прибор кювету с раствором соли Cu^{2+} . При этом прибор показывает оптическую плотность 0,001. Однако при такой оптической плотности закон Бугера – Ламберта – Бера не выполняется: оптимальным считается интервал оптической плотности от 0,2 до 0,8.

Чтобы повысить оптическую плотность, нужно повысить интенсивность окраски раствора, для этого мы можем перевести медь в более окрашенное состояние. К очень разбавленному раствору меди (II) добавляем избыток раствора

аммиака, в результате чего образуется катион тетраамминмеди (II), обуславливающий синий цвет раствора:



Определение концентрации методом спектрофотометрии предполагает выбор длины волны и измерение оптической плотности растворов.

Приготовим раствор, содержащий 1 мг Cu^{2+} в одном миллилитре раствора (стандартный раствор 1). Приготовим растворы, содержащие по 30, 40, 50, 60 и 70 мл стандартного раствора 1 в колбах на 100 мл, прибавим по 20 мл 10% раствора аммиака и доведем водой до метки. Приготовление аммиачных растворов производится для возможности определения их оптической плотности спектрофотометром, ввиду того, что приготовленные нами растворы меди имеют недостаточную интенсивность окраски для их спектрофотометрического определения, и последующего сравнения этих результатов с результатами визуальной колориметрии.

Так как спектрофотометр из-за его стоимости есть далеко не в каждой школе, глаз – это тоже аналитический инструмент, то наиболее простым способом определения концентрации окрашенного раствора является метод *визуальной колориметрии*.

Б. Визуальная колориметрия неизвестного раствора, содержащего Cu^{2+}

Реактивы и оборудование: 5 мерных колб с известным объёмом стандартного раствора II, содержащего Cu^{2+} , – 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 см³, градуированные пипетки на 1,0; 5,0 и 10,0 см³, мерная колба с неизвестным (для обучающихся) объёмом стандартного раствора II, содержащего Cu^{2+} , штатив с 7 чистыми пробирками, спектрофотометр и 2 кюветы, 10% раствор аммиака, промывалка с дистиллированной водой, лист белой бумаги.

Концентрация используемого *стандартного раствора II* $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,01571\text{M}$, концентрацию катиона меди (II) в мерных колбах для построения калибровочного графика (рис. 16) в третьей части работы необходимо будет вычислить.



Рис. 16. Растворы солей меди (II) (слева направо): в колбах на 250 см³ *стандартный раствор I* ($C(\text{Cu}^{2+})=0,1571\text{M}$), *стандартный раствор II* ($C(\text{Cu}^{2+})=0,0157\text{M}$), в колбах на 50 см³ – растворы калибровочной шкалы (1 – 5), в колбах на 25 см³ – контрольные задачи $C_{x1} - C_{x4}$

В каждую из 5 мерных колб на 50 см³ с известным содержанием стандартного раствора II (его лучше наливать не пипеткой, а из бюретки) добавьте по 10 см³ 10%-го раствора аммиака, а затем доведите дистиллированной водой до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте.

Налейте из мерных колб 1, 2, 3, 4 и 5 по 5,0 см³ раствора тетрааммин-меди(II) в пробирки с соответствующими номерами (мерная колба 1 соответствует пробирке 1 и т. д.) (рис. 17).



Рис. 17. Приготовление шкалы сравнения

Возьмите белый лист бумаги и поместите за пробирки с окрашенными растворами. Расположите пробирки так, чтобы чётко видеть разницу в интенсивности окраски. В пробирку 6 налейте 5,0 см³ раствора неизвестной концентрации C_x . Сравните окраску раствора в пробирке 6 с пробирками 1–5. Определите её положение в ряду из пробирок 1–5. Поставьте её между пробирками, которые наиболее схожи с пробиркой неизвестной концентрацией. Запишите в бланк, между какими номерами пробирок стоит пробирка с раствором неизвестной концентрации. В чистую пробирку 7 перенесите при помощи чистой градуированной пипетки 5,0 см³ того раствора, интенсивность окраски которого, на Ваш взгляд, наиболее близка к интенсивности окраски анализируемого раствора. При помощи второй мерной пипетки на 1 см³ в пробирку 7 порциями по 0,1 см³ приливайте другой ближайший раствор из двух, выбранных Вами на предыдущем этапе, каждый раз перемешивая содержимое и сравнивая окраску с окраской раствора неизвестной концентрации, до тех пор, пока они не сравняются. Для большей чёткости выньте сравниваемые пробирки из штатива и держите перед листом белой бумаги так, чтобы хорошо видеть цвет растворов (рис. 18). Запишите на бланке ответов объём добавленного раствора.



Рис. 18. Сравнение окрасок растворов в пробирках 6 и 7

Концентрацию анализируемого раствора рассчитайте по формуле:

$$C_x = \frac{C_{\text{р-ра 6 пробирки}} * 5 \text{ мл} + C_{\text{р-ра который прилили}} * V_{\text{р-ра который прилили}}}{5 \text{ мл} + V_{\text{р-ра который прилили}}}$$

где C_x – неизвестная концентрация, моль/мл

В. Спектрофотометрическое определение концентрации Cu^{2+}

Приготовим раствор, содержащий 1 мг Cu^{2+} в 1 см³ раствора (стандартный раствор I). Приготовим растворы, содержащие по 30, 40, 50, 60 и 70 см³ стандартного раствора I в колбах на 100 см³, прибавим по 20 см³ 10% раствора аммиака и доведем водой до метки. Приготовление аммиачных растворов производится для возможности определения их оптической плотности спектрофотометром, ввиду того, что приготовленные нами растворы меди имеют недостаточную интенсивность окраски для их спектрофотометрического определения, и последующего сравнения этих результатов с результатами визуальной колориметрии.

Для определения оптимальной длины волны необходимо измерять оптическую плотность раствора средней концентрации при разной длине волны и выбрать ту длину волны, при которой оптическая плотность будет наибольшей. Нами были использованы фильтры с длиной волны 420, 470, 510, 560 и 600 нм. Наибольшая оптическая плотность раствора была при длине волны 600 нм, поэтому дальнейшие измерения будут проводиться при этой длине волны.

Проведём измерения оптической плотности приготовленных растворов, результаты занесем в таблицу 10, на их основании построим калибровочный график (рис. 19).

Таблица 10

Данные для построения калибровочного графика

Объем V стандартного раствора 1 в колбе, см ³	Оптическая плотность D раствора при длине волны 600 нм
30	0,233
40	0,316
50	0,399
60	0,473
70	0,551

Зависимость оптической плотности от условной концентрации раствора описывается уравнением:

$$D = \varepsilon cl,$$

где ε – коэффициент поглощения, l – толщина слоя анализируемого вещества, c – условная концентрация растворенного вещества.

Измерив плотность раствора неизвестной концентрации, мы можем определить условную концентрацию раствора Cu^{2+} , т. е. определить, какой объем стандартного раствора был добавлен в колбу с концентрацией C_x (рис. 20).

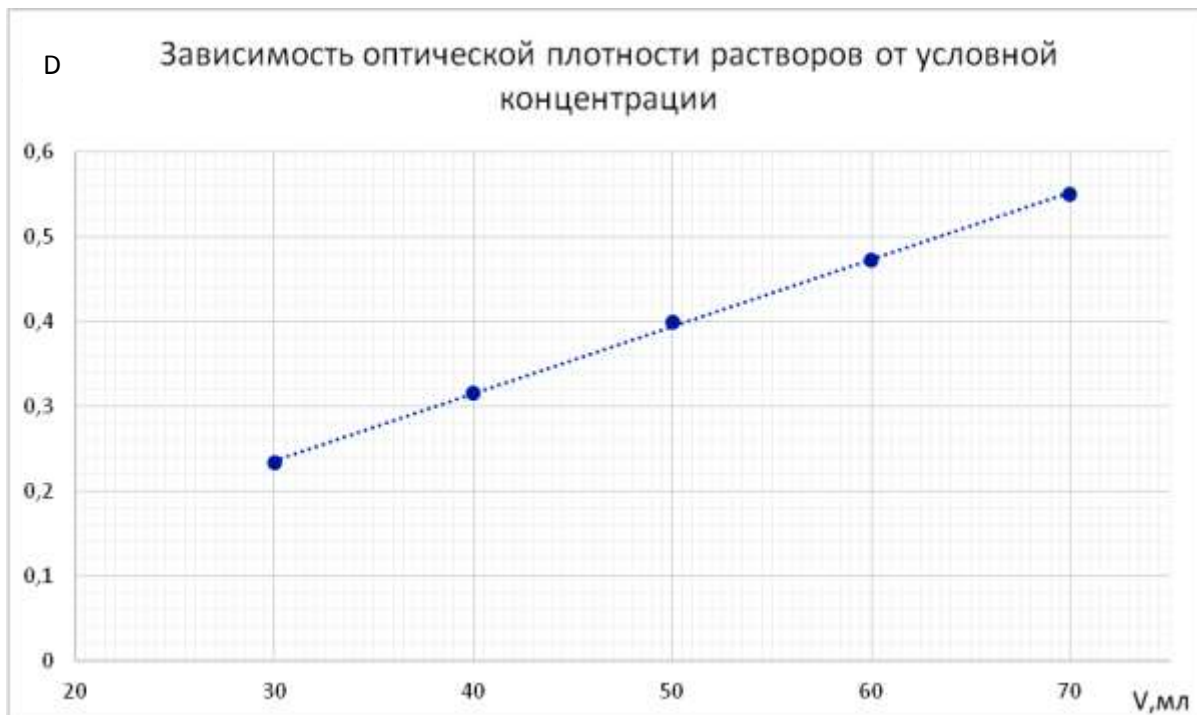


Рис. 19. Калибровочный график



Рис. 20. Определение оптической плотности раствора C_x

В одну из кювет спектрофотометра налейте 10% раствора аммиака в качестве раствора сравнения и установите на нем нулевое значение оптической плотности при длине волны 600 нм. Затем в другую кювету налейте раствор с неизвестной концентрацией Cu^{2+} и измерьте значение оптической плотности, запишите в бланк ответов.

При проведении визуальной колориметрии медноаммиачного комплекса калибровочный график целесообразно построить заранее с теми же растворами, с которыми будут проводиться определения с помощью глаза.

После того, как результат визуальной колориметрии получен, у раствора с неизвестной концентрацией измеряют оптическую плотность, по калибровочному графику определяют объём стандартного раствора II, добавленного в мерную колбу C_x , после чего рассчитывают концентрацию Cu^{2+} в растворе, результат записывают в бланк ответов. Сравнивают результаты определения концентрации ионов меди всеми доступными методами.

Результаты визуальной колориметрии
Раствор C_x расположен между растворами №__ и №__. Концентрации растворов C_x и №__ стали одинаковыми при добавлении к C_x _____ мл. Оптическая плотность раствора C_x при $\lambda = 600$ нм _____. Концентрация соли Cu^{2+} C_x , определённая методом спектрофотометрии, _____ М

По итогам данной работы 3 из 4 групп смогли определить искомую концентрацию меди(II) методом визуальной колориметрии, это говорит о том, что данный метод является не очень сложным, при этом он значительно доступнее по оборудованию, чем спектрометрия. Погрешности могут быть обусловлены пробирками разного диаметра, не идеальностью глаз экспериментаторов, не пониманием различия цветов, ведь, для кого-то «голубой – это просто разбавленный синий» и неправильном поднесении пробирок к белому фону.

Результаты титриметрического и спектрометрического анализа вполне сопоставимы, однако инструментальный метод значительно быстрее.

2.3. Количественное определение содержания фурацилина в растворе

Сущность метода определения

Метод основан на образовании окрашенного соединения фурацилина (рис. 21) с водным раствором щелочи (цвет оранжево-красный – рис. 22) и последующем фотометрировании раствора данного соединения при $\lambda = 450$ нм (согласно ФС 295 ГФ X).



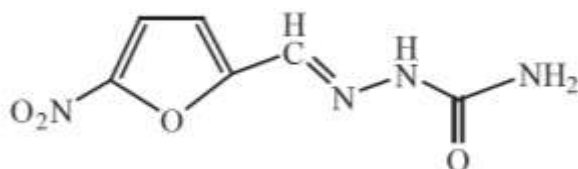
Рис. 21. Водный раствор фурацилина



Рис. 22. Щелочной раствор фурацилина

Объект анализа – таблетки фурацилина, 0,02 г.

Фурацилин (5-нитрофурфурола семикарбазон) – противомикробное средство, обладающее выраженной антибактериальной активностью в отношении широкого спектра грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов (стафилококки, стрептококки, дифтерийная и кишечная палочки и т. д.):



Оборудование:

- 1) Фотоэлектроколориметр;
- 2) Пластиковая кювета;
- 3) Плоскодонная колба на 250 см³;
- 4) Мерная колба вместимостью 250 см³;

5) 6 мерных колб вместимостью 50 см³;

6) Градуированные пипетки на 10,0 см³;

Реактивы:

1) Фурацилин – 1 таблетка (20 мг);

2) 0,1 М раствор NaOH;

3) Дистиллированная вода.

Выполнение работы:

1. Подготовка. Для начала необходимо приготовить раствор нитрофурала. В плоскодонную колбу на 250 см³ помещаем одну таблетку фурацилина и заливаем примерно 100 см³ дистиллированной воды. Нитрофурал растворяется медленно, поэтому залитую таблетку можно оставить на несколько часов. Если таблетка растворилась не полностью, осадок растворить при нагревании до 40–50 °С и интенсивном перемешивании стеклянной палочкой. После растворения осадка, с палочки дистиллированной водой смыть в колбу остатки раствора. *Не следует готовить раствор из таблетки, измельченной в ступке. Это занимает меньше времени, но из ступки невозможно количественно перенести в колбу порошок нитрофурала. Зато можно заменить таблетку на порошок фурацилина, в пакетиках обычно содержатся те же 20 мг действующего вещества.*

Затем дожидаемся охлаждения раствора до комнатной температуры и количественно переносим его в мерную колбу на 250 см³, доводим до метки дистиллированной водой и перемешиваем. Рассчитываем молярную концентрацию нитрофурала в полученном растворе. Для этого найдем количество вещества n в одной таблетке.

Масса таблетки 20 мг, молярная масса 198 г/моль, $n = \frac{0.02}{198} \approx 10^{-4}$ моль.

$$C = \frac{0.0001}{0.25} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Это стандартный раствор, для одного анализа его потребуется примерно 30 мл.

2. Для определения концентрации фурацилина с использованием закона Бугера – Ламберта – Бера по значению оптической плотности нам необходимо

знать, как сильно нитрофурал поглощает свет. Нам нужно определить коэффициент экстинкции ξ нитрофурала.

Существует несколько методов его определения, наиболее надежен метод калибровочных растворов. Суть данного метода состоит в измерении оптической плотности серии растворов исследуемого вещества с известной концентрацией. Затем, обобщая результаты серии измерений и используя закон Бугера – Ламберта – Бера, мы можем рассчитать коэффициент экстинкции: $\varepsilon = \frac{D}{c \cdot l}$. Но этот коэффициент нельзя определить только по одному измерению из-за погрешностей, которые будут описаны далее. Поэтому необходима именно серия измерений и последующее обобщение результатов.

1) Приготовление растворов. В 6 мерных колб вместимостью 50 см³ мерной пипеткой внести 2, 3, 4, 5, 6 и 7 см³ стандартного раствора нитрофурала, но не следует спешить с доведением до метки.

Коэффициент экстинкции самого нитрофурала мал, это видно даже по слабой окраске полученных растворов. В результате проведенных измерений были получены оптические плотности в интервале от 0,05 до 0,2, в то время как расчеты допустимо проводить в интервале оптических плотностей от 0,2 до 0,8, иначе метод даст большую погрешность. Проблема малого коэффициента экстинкции решается добавлением к нитрофуралу щелочи. Нитрофурал – кислотно-основной индикатор. В щелочной среде он переходит в оранжевую основную форму, переход сопровождается усилением окраски. Оптическая плотность щелочных растворов уже находится в промежутке от 0,15 до 0,7, на основании чего можно проводить расчеты.

Для получения основной формы в каждый раствор пипеткой добавляют 10 см³ 0,1 М раствора NaOH, растворы доводят до метки и перемешивают. Рассчитывают концентрацию нитрофурала в каждом растворе.

Расчет концентрации. Для приготовления первого раствора использовали 2 см³ исходного раствора.

Количество вещества в 2 см³ $n_1 = C \cdot V = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-7}$ моль.

$$C_1 = n_1/V_1 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Аналогично рассчитанные концентрации остальных растворов будут приведены ниже в таблице 12.

2) Коэффициент экстинкции сильно зависит от длины волны, при которой проводится измерение. Существует такая длина волны, при которой коэффициент экстинкции оказывается максимальным. Следовательно, необходимо найти этот максимум, так как измерения при таких условиях будут наиболее точными.

Из серии приготовленных растворов нужно выбрать раствор со средней концентрацией. Его оптическую плотность измеряют на каждой длине волны. В кювету наливают дистиллированную воду примерно на $\frac{3}{4}$ объема. Кювету помещают в спектрофотометр, выбирают светофильтр с наименьшей длиной волны. С помощью ручки прибора выводят значение оптической плотности на 0. Вода в тонком слое, как известно, абсолютно прозрачная, видимое излучение она не поглощает, следовательно, ее можно использовать как эталон для измерения оптической плотности. После калибровки достают кювету с водой, выливают содержимое, ополаскивают исследуемым раствором. Затем этим раствором заполняют кювету на $\frac{3}{4}$ объема. Помещают кювету в спектрофотометр. Полученное значение оптической плотности и длины волны заносят в журнал. Данные действия повторяются для каждого светофильтра в наборе. На основании полученных данных строится график зависимости оптической плотности от длины волны. Полученные данные сведем в таблицу 11.

Таблица 11

**Значение оптической плотности щелочного раствора фурацилина
при разной длине волны**

λ , нм	420	460	510	540	600
D	0,26	0,236	0,095	0,048	0,006

По данным таблицы 11 построим график зависимости оптической плотности от длины волны (рис. 23).

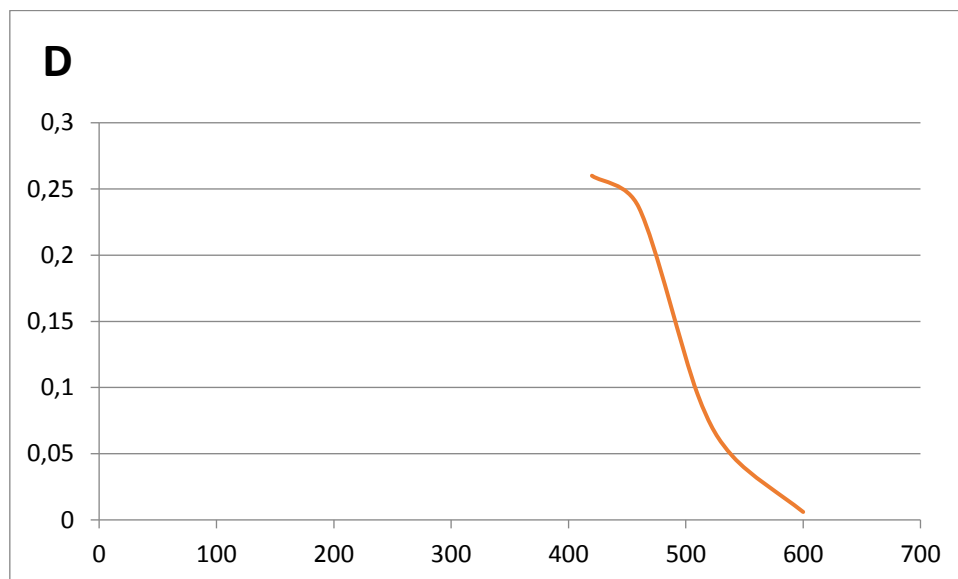


Рис. 23. Спектрограмма щелочного раствора фурацилина

Данный график называется спектрограммой, она показывает спектр поглощения вещества. На исследуемой области мы видим максимум поглощения при 420 нм. Данное значение максимально приближено к максимуму поглощения, измерения на нем будут наиболее точные.

3) Теперь нужно измерить оптические плотности всех эталонных растворов. В спектрофотометр помещают светофильтр, соответствующий максимуму поглощения, кювету с дистиллированной водой, выводят оптическую плотность на 0. Воду выливают, промывают кювету исследуемым раствором, заполняют им кювету и измеряют его оптическую плотность. После этого раствор выливают, промывают кювету дистиллированной водой и таким же образом измеряют оптическую плотность остальных эталонных растворов. Заносят в журнал концентрации растворов и их оптические плотности.

4) Обработка результатов.

Как отмечалось ранее, в этом методе есть несколько источников погрешностей, которые приводят к тому, что закон Бугера – Ламберта – Бера не выполняется идеально. Главным источником погрешности является нестрогое монохроматическое излучение. Светофильтры не могут обеспечить избирательное пропускание света исключительно одной длины волны. Длина волны на светофильтре означает, что такой свет проходит через фильтр с наибольшей ин-

тенсивностью, одновременно с этим через фильтр проходит излучение и с другими длинами волн. Его интенсивность значительно меньше, но оно так же дает вклад в поглощение, за счет чего показания искажаются.

Второй источник погрешности – взаимодействие молекул растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя. При больших концентрациях такое взаимодействие вносит значительный вклад в погрешность. Например, при больших концентрациях нитрофурала добавленной щелочи будет недостаточно для перевода всего вещества в основную форму. Данный переход сопровождается не только усилением окраски, но и смещением максимума поглощения. Кислая форма нитрофурала при той же длине волны будет поглощать с другой интенсивностью, чем основная, что дает вклад в погрешность.

Третьим источником погрешности является слишком большая оптическая плотность. Такая погрешность проявляется при больших концентрациях. Когда оптическая плотность велика, спектрофотометр получает слабый сигнал излучения на выходе, и его показания не являются корректными. Чтобы этого избежать, оптическая плотность не должна превышать 0,8.

Четвертый источник погрешности – флуоресцентные свойства, характерные для некоторых веществ с системой сопряженных π -связей. Вещество испускает часть поглощенного излучения, оно попадает на сенсор спектрофотометра, за счет этого мы получим заниженное значение оптической плотности. Все эти погрешности не позволяют рассчитать коэффициент экстинкции по одному измерению. Если рассчитать коэффициент для каждого эталонного раствора, полученные значения будут отличаться. Наиболее точным будет среднее значение коэффициента, которое можно получить аналитически **методом наименьших квадратов**.

Метод наименьших квадратов. Этот метод основан на минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных результатов от исходных данных. Этот метод довольно сложен, в нем используются элементы теории вероятностей, статистики и математического анализа, нам же достаточно научиться использовать ту его часть, которая поможет нам в поиске коэффициента.

Посмотрим на закон Бугера – Ламберта – Бера. Если толщина слоя постоянна, он представляет собой линейную зависимость оптической плотности от молярной концентрации. Здесь ε является константой, угловым коэффициентом, если построить по результатам экспериментов график, то это будет прямая, а ε – тангенсом наклона этой прямой. По данным каждого эксперимента мы получим прямые с разным угловым коэффициентом. Применяя метод наименьших квадратов, мы усредняем этот угловой коэффициент, минимизируем погрешности и получаем новую прямую, тангенс наклона которой максимально приближен к истинному коэффициенту экстинкции.

Исследование по методу наименьших квадратов: для удобства исследования строится таблица 12.

Таблица 12

Значения оптической плотности растворов фурацилина и их обработка

№ изм.	$C \cdot 10^5, M$	D	C^2	$C \cdot D$
1	1,6	0,128	2,56	0,2048
2	2,4	0,199	5,76	0,4776
3	3,2	0,254	10,24	0,8128
4	4,0	0,316	16,00	1,264
5	4,8	0,369	23,04	1,7712
6	5,6	0,434	31,36	2,43
Ср. знач.	3,6	0,283	14,83	1,16

Здесь приведены рассчитанные концентрации эталонных растворов и их оптические плотности, полученные в проведенном учениками эксперименте.

На примере этих данных рассмотрим алгоритм метода наименьших квадратов для поиска углового коэффициента. Найдем величину, которая называется дисперсия – $V(C)$. Она равна разности среднего квадрата концентрации и квадрата средней концентрации: $V(C) = (C^2)_{cp} - (C_{cp})^2$. Дисперсия связана с отклонением концентрации от среднего значения.

$$\text{В данном эксперименте } V(C) = 14,83 - 3,6^2 = 1,87.$$

Следующая нужная нам величина – ковариация. Она равна разности среднего значения произведений C и D и произведения средних значений C и D : $Cov(C,D) = (C \cdot D)_{cp} - C_{cp} \cdot D_{cp}$. Ковариация показывает отклонение оптической плотности от среднего значения.

В нашем случае $Cov(C,D) = 1,16 - 3,6 \cdot 0,283 = 0,1412$. Мы получили две величины, одна из которых отражает отклонение аргумента, другая – отклонение функции. Искомый угловой коэффициент равен отношению этих величин:

$$\frac{Cov(C,D)}{D(C)} = \frac{0,1412}{1,87} = 0,0755.$$

Следует вспомнить, что для удобства расчетов мы использовали значения концентрации, умноженные на 10^5 , значит, нужно умножить полученное число на 10^5 : $\varepsilon = 7550$.

Таким образом, используя метод наименьших квадратов, мы аналитически нашли коэффициент экстинкции нитрофураля с наибольшей точностью.

3. Теперь, зная ε , мы можем выполнить прямую задачу спектрофотометрического анализа – определение концентрации неизвестного раствора. Этот раствор готовится учителем, важно, чтобы его концентрация находилась в диапазоне концентраций эталонных растворов, чтобы избежать описанных погрешностей.

1) В мерную колбу на 50 см^3 добавляют некоторый объем исходного раствора нитрофураля, разбавляют небольшим количеством воды.

2) Обучающийся добавляет к выданному раствору 10 см^3 щелочи, доводит до метки и перемешивает, измеряет оптическую плотность этого раствора. Рассчитывает концентрацию по закону Бугера – Ламберта – Бера. По алгоритму, обратному расчету концентрации, рассчитывает объем исходного раствора, помещенного во мерную колбу.

3) В эксперименте на занятии оптическая плотность оказалась равна $0,293$, следовательно, $C = 3,88 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Объем добавленного раствора $4,85 \text{ мл}$, что сходится с действительно добавленными $4,8 \text{ мл}$.

2.4. Определение концентрации дихромат- и перманганат-ионов при их совместном присутствии

Принцип анализа

Растворы, содержащие перманганат- и дихромат-ионы, имеют значительно различающиеся спектры поглощения. В спектрах поглощения этих ионов можно выделить участок (λ_1), где поглощением одного из компонентов ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) можно пренебречь. Тогда можно записать:

$$D_{\lambda_1}(X) = D_{\lambda_1}(\text{MnO}_4^-) = \varepsilon_{\lambda_1}(X) \cdot C(\text{MnO}_4^-) \cdot l,$$
$$D_{\lambda_2}(X) = D_{\lambda_2}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + D_{\lambda_2}(\text{MnO}_4^-) =$$
$$\varepsilon_{\lambda_2}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot l + \varepsilon_{\lambda_2}(\text{MnO}_4^-) \cdot C(\text{MnO}_4^-) \cdot l,$$

где $D_{\lambda_1}(X)$ и $D_{\lambda_2}(X)$ – оптическая плотность анализируемой смеси при длине волны соответственно λ_1 и λ_2 ; $D_{\lambda_1}(\text{MnO}_4^-)$ и $D_{\lambda_2}(\text{MnO}_4^-)$ – оптическая плотность раствора KMnO_4 длине волны λ_1 и λ_2 ; $D_{\lambda_2}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ – оптическая плотность раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при длине волны λ_2 ; $C(\text{MnO}_4^-)$ и $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ – молярные концентрации растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; ε_{λ_1} и ε_{λ_2} – молярные коэффициенты поглощения ионов MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при длинах волн λ_1 и λ_2 .

Подготовка к анализу

1. *Приготовление градуировочных растворов.* Из бюретки в шесть мерных колб вместимостью 100 см^3 отбирают точно отмеренные объемы (от 10 до 20 см^3) титрованного $0,001 \text{ М}$ раствора перманганата калия, добавляют в каждую колбу по 5 см^3 1 М раствора серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем точно так же готовят серию градуировочных растворов дихромата калия. Повторность приготовления градуировочных растворов двукратная.

2. *Выбор аналитической длины волны.* Измеряют оптическую плотность для наиболее концентрированных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при разных длинах волн и записывают данные в таблице 13. Строят кривые светопоглощения растворов в координатах «оптическая плотность – длина волны».

Таблица 13

**Результаты измерения оптической плотности градуировочных растворов
KMnO₄ и K₂Cr₂O₇ при выборе аналитической длины волны**

Раствор		Длина волны, нм								
		340	380	400	440	480	520	560	600	640
D	KMnO ₄									
	K ₂ Cr ₂ O ₇									

Для работы выбирают одну длину волны (λ_1), при которой поглощение одного компонента максимально, а другого – минимально или равно нулю. Выбирают вторую длину волны (λ_2), при которой поглощение значительно для обоих растворов.

3. *Измерение оптической плотности градуировочных растворов.* При выбранной длине волны (λ_2) измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов KMnO₄ и K₂Cr₂O₇ с различной концентрацией KMnO₄ и K₂Cr₂O₇. Данные записывают в таблицу 14.

Таблица 14

**Результаты измерения оптической плотности градуировочных растворов
KMnO₄ и K₂Cr₂O₇**

Исходный раствор	№ р-ра	V _{исх. р-ра} , см ³	Титр определяемого компонента, мг/см ³	λ_1			λ_2		
				D ₁	D ₂	D _{ср.}	D ₁	D ₂	D _{ср.}
KMnO ₄	1	10							
	2	12							
	3	14							
	4	16							
	5	18							
	6	20							
K ₂ Cr ₂ O ₇	1	10							
	2	12							
	3	14							
	4	16							
	5	18							
	6	20							

Измерение оптической плотности раствора дихромата калия производят только при λ_2 . В области максимального поглощения дихромат-иона (λ_2) оптическая плотность перманганата калия остается еще значительной. Поэтому для растворов перманганата калия измерение оптической плотности производят при двух выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 .

4. Построение градуировочных графиков. По полученным данным строят градуировочные графики в координатах среднее значение оптической плотности – концентрация вещества – два графика для перманганата (при λ_1 и λ_2) и один график – для дихромата калия (при λ_2).

Ход анализа

1. Анализируемый раствор помещают в колбу вместимостью 100 см³, подкисляют 5 см³ 1 М раствора серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Повторность трехкратная.

2. Растворы фотометрируют при выбранных λ_1 и λ_2 .

3. Результаты фотометрирования записывают в таблицу 15.

Таблица 15

Результаты фотометрирования анализируемого раствора, содержащего KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Повторность	λ_1	λ_2
	D	D
1		
2		
3		

4. С помощью градуировочных графиков находят $C(\text{MnO}_4^-)$ и $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ в мг/см³. Зная D при λ_1 , по градуировочному графику находят $C(\text{MnO}_4^-)$. С помощью найденного значения $C(\text{MnO}_4^-)$ по градуировочным графикам находят значение оптической плотности, обусловленное присутствием KMnO_4 при λ_2 . По уравнению находят $D_{\lambda_2}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$: $D_{\lambda_2}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = D_{\lambda_2}(X) - D_{\lambda_2}(\text{MnO}_4^-)$. С помощью градуировочного графика находят $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ при λ_2 .

5. Рассчитывают массу MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе в миллиграммах с учетом разведения. Результат определения концентрации ионов представляют в виде средних значений, округленных до второй значащей цифры.

Список литературы:

1. Курс физики: учеб. пособие для студ. вузов/ А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.
2. Курс общей физики. Оптика, физика атомов и молекул, физика атомного ядра и микрочастиц/ Г. А. Зисман, О. М. Тодес. – М: Наука, 1972.
3. Волновые процессы. Основные законы: Учеб. пособие для вузов/ И. Е. Иродов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.
4. Физический практикум: Для физ. спец. вузов/ А. М. Саржевский, В. П. Бобрович, Г. Н. Борзов и др. ; Под ред. Г. С. Кембровского. – Мн.: Изд-во «Университетское», 1986.
5. Сборник качественных вопросов и задач по общей физике: учеб. пособие для вузов/ Е. И. Бабаджан, В. И. Гервидс, В. М. Дубовик, Э. А. Нерсесов. – М.: Наука, 1990.
6. Задачи по общей физике: Учеб. пособие для вузов/ И. Е. Иродов. – М.: Наука, 1979.
7. Инструментальный анализ учебное пособие для химико-технологических специальностей профессиональных центров / В. Пунгер, Л. Григорьева. Под ред. Н. Ощепковой – Йыхви, 2012.
8. Харитонов Ю. Я., Джабаров Д. Н., Григорьева В. Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: учеб. пособие / Ю. Я. Харитонов, Д. Н. Джабаров, В. Ю. Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.
9. Инструментальные методы анализа (лабораторный практикум): учеб.-метод. пособие / А. И. Фокина, Т. А. Адамович. – Киров: ФГБОУ ВО ВятГУ, 2023. – 85 с.
10. Методические материалы для проведения заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников (задания). / Под ред. С. Н. Калмыкова. – ЦПМК ВсОШ по химии, Белгород, 2021. – С. 59–61.
11. Методические материалы для проведения заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников (решения). / Под ред. С. Н. Калмыкова. – ЦПМК ВсОШ по химии, Белгород, 2021. – С. 135–138.

Научное издание

**ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО (ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО) АНАЛИЗА**

Элективный курс для обучающихся 10–11-х классов
естественно-научного и технологического профилей

Ответственный редактор О. В. Навалихина

Сдано в набор 01.02.2024.

Подписано в печать 06.02.2024.

Формат 60 × 84 1/16.

Бумага Офсетная

Усл. п. л. 4,3

Тираж 50 экз.